



Reconstitution paléoclimatique et paléoenvironnementale au Valanginien (135 Ma, Crétacé inférieur) : vers une meilleure compréhension des processus locaux versus globaux

Guillaume Charbonnier

► To cite this version:

Guillaume Charbonnier. Reconstitution paléoclimatique et paléoenvironnementale au Valanginien (135 Ma, Crétacé inférieur) : vers une meilleure compréhension des processus locaux versus globaux. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112317 . tel-00956584

HAL Id: tel-00956584

<https://theses.hal.science/tel-00956584>

Submitted on 6 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : 534 MIPEGE

Laboratoire : Interactions et Dynamique des Environnements de Surface

DISCIPLINE Sciences de la Terre

THÈSE DE DOCTORAT

par

Guillaume CHARBONNIER

Reconstitution paléoclimatique et
paléoenvironnementale au Valanginien (~135 Ma,
Crétacé inférieur) :

vers une meilleure compréhension des processus
locaux versus globaux

Composition du jury

Directeur de thèse : M. Christophe Colin

Co-directeur de thèse : Mme. Stéphanie Duchamp-Alphonse

Rapporteur : M. Jean-François Deconinck

Rapporteur : Mme. Annachiara Bartolini

Examineur : M. Karl Föllmi

Examineur : M. Bruno Galbrun

Examineur : M. Guillaume Dera

Examineur : M. Giuseppe Siani

Professeur (Université Paris Sud XI)

Maître de Conférence (Université Paris Sud XI)

Professeur (Université de Bourgogne)

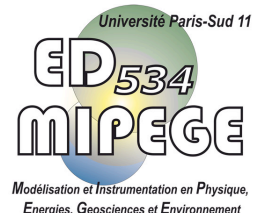
Professeur (Muséum Histoire Naturelle)

Professeur (Université de Lausanne)

Directeur de Recherche CNRS (Université Paris VI)

Maître de Conférence (Université de Toulouse)

Professeur (Université Paris Sud XI)



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : 534 MIPEGE

Laboratoire : Interactions et Dynamique des Environnements de Surface

DISCIPLINE Sciences de la Terre

THÈSE DE DOCTORAT

par

Guillaume CHARBONNIER

**Reconstitution paléoclimatique et paléoenvironnementale au
Valanginien (~135 Ma, Crétacé inférieur) :**

**vers une meilleure compréhension des processus locaux
versus globaux**



Composition du jury

Directeur de thèse : M. Christophe Colin

Co-directeur de thèse : Mme. Stéphanie Duchamp-Alphonse

Rapporteur : M. Jean-François Deconinck

Rapporteur : Mme. Annachiara Bartolini

Examineur : M. Karl Föllmi

Examineur : M. Bruno Galbrun

Examineur : M. Guillaume Dera

Examineur : M. Giuseppe Siani

Professeur (Université Paris Sud XI)

Maître de Conférence (Université Paris Sud XI)

Professeur (Université de Bourgogne)

Professeur (Muséum Histoire Naturelle)

Professeur (Université de Lausanne)

Directeur de Recherche CNRS (Université Paris VI)

Maître de Conférence (Université de Toulouse)

Professeur (Université Paris Sud XI)

Avant-propos

En ces quelques lignes je tiens, particulièrement, à remercier les personnes qui m'ont encadrées, entourées ou soutenues, et sans qui ce travail n'aurait jamais pu aboutir.

Dans un premier temps je tiens à remercier profondément mes deux directeurs de thèse Stéphanie Duchamp-Alphonse et Christophe Colin pour m'avoir fait confiance dès le départ en offrant un sujet de thèse si intéressant, mais aussi pour leur soutien et encadrement permanent. Leur patience, conseil, confiance, motivation, ou encore expérience m'ont permis d'acquérir de nouvelles connaissances, une nouvelle expérience, afin de mener à bien ce travail. Profondément merci.

Par la suite j'aimerais adresser un profond remerciement à tous ceux qui ont collaborés à ce travail et qui l'ont rendu réalisable. Tout d'abord je tiens à remercier Thierry Adatte, Karl Föllmi et Jorge Spangenberg pour m'avoir accueilli dans les différents laboratoires de l'Université de Lausanne, afin de réaliser une très grande quantités d'analyses (isotopes stables, phosphore, éléments majeurs, éléments traces, minéralogie de la roche totale). Je tiens aussi à les remercier pour leurs discussions scientifiques qui ont contribué à un enrichissement personnel très important pour ce travail. Je tiens également à remercier chaleureusement Slah Boulila et Bruno Galbrun, de l'Institut des Sciences de la Terre de l'Université Pierre et Marie Curie, qui ont collaborés pour l'élaboration d'un modèle d'âge robuste grâce aux joies de la cyclostratigraphie. Merci de m'avoir donné l'occasion de réaliser l'analyse du signal magnétique de la roche totale des très nombreux échantillons (autour de 3000) de la coupe d'Orpierre. Un grand merci à Slah pour son expertise très pointu sur l'exploitation et l'analyse spectral du signal magnétique. Je tiens également à remercier particulièrement Silvia Gardin, du Centre de Recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements de l'Université Pierre et Marie Curie, pour son implication dans le projet et surtout pour la reconnaissance des taxons de nannofossiles calcaires. Je la remercie vivement pour sa formation sur l'importance de la biostratigraphie de séries sédimentaires anciennes. Enfin j'adresse mes plus vifs remerciements à Luc Bulot, de l'Université de Provence Aix-Marseille 1, qui en Septembre dans les prémices de la thèse a su m'apporter toute son immense et précieuse connaissance des coupes du Bassin Vocontien.

On ne peut pas imaginer un travail en thèse sans une participation et un support technique de tout un laboratoire. Je tiens particulièrement ici à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire IDES que ce soit les chercheurs ou enseignants chercheurs, les ingénieurs, les techniciens, ou les secrétaires qui à leurs échelles ont toutes apportés une contribution à mon travail contribuant pleinement à sa réussite.

Je profite de ces quelques lignes pour remercier plus particulièrement ceux qui ont apportés beaucoup dans l'acquisition des données, étape capitale pour réaliser un tel projet. Ainsi je remercie Hassan qui a pris le temps de m'initier rigoureusement aux différents protocoles analytique que j'ai eu l'occasion de faire (minéralogie de la roche totale, isotopes stables, phosphore). Je remercie également Brahim pour m'avoir expliquer le fonctionnement du spectrophotomètre, et Jean-Claude Lavanchy pour m'avoir aider dans l'acquisition des résultats de traces et de majeurs, par la fluorescence aux rayons X. Enfin je tiens à remercier Olivier pour m'avoir initié à la préparation des échantillons pour l'analyse du cortège argileux et Serge arrivé plus tard, sur l'utilisation de la diffraction à rayons X.

Je remercie mes collègues de bureau, Qiong, Morgane que je connaissais déjà depuis le master à Dijon, Mélissa ; qui sont venues au fur et à mesure des années former le bureau actuel. Je remercie, pour leurs présences au quotidien, l'ensemble des thésards qui sont passés par IDES et que j'ai pu côtoyer au jour le jour. Plus particulièrement toute l'équipe du RdC avec Morgane (Miss BRGM, fluorine), Qiong, Mélissa, Mister fish, Ludo (spécialisé dans le Mn), Tony (mister Areva, U), Mélanie, Quentin (mister Nd), Alex, Ibtiha, Simon ; les thésards au combien sympathique du 1^{er} étage avec en particulier Seb, Amer, Jonathan, Aurore et les séances joyeuse d'escalade, Julia (une catalane

de Perpignan), Anna du Portugal, le Nantais un gars avec qui on rigole tout le temps mais qui a un seul défaut supporter le FC Nantes ; le petit comité du 2^{ème}, mais néanmoins très sympathique, avec Sylvain, Rémy et Anna ; tous les thésards hydro du 3^{ème} avec Pierre (alias Marty), Gildas le triathlète de haut niveau, Emerick, Yann, Mélanie de Besançon tout comme moi (vive la Franche Comté), Célestine et particulièrement pour le soutien mutuel largement nécessaire ces derniers jours étant donné que nous étions les seules personnes au labo toujours très tard ou toujours très tôt ; toute l'équipe du 4^{ème} étage avec Greg qui circulait toujours d'étage en étage, les Slovaques Jan et Michko et enfin Hani. Pour finir je n'oublie pas les thésards du 509 toujours sur une autre planète avec Thomas, Antoine maintenant maître de conférence, Gwenael un franc-comtois comme moi, François, et Jennifer. Je tiens à remercier toute l'équipe des géologues de Lausanne, que j'ai pu côtoyer pendant les manip que j'ai réalisés la bas et en particulier Chloé qui fait du Valanginien comme moi, Lucie, Hassan, Alex qui a été super sympa pour son accueil. Je remercie également les personnes que j'ai pu côtoyer à Dijon avant de commencer la thèse et surtout toute ma promo de M2, Paco et Aurélie qui travaillent aussi sur le Valanginien, Christophe, Nathalie, Benjamin ou encore Sylvain. Enfin je tiens à remercier Emmanuelle Pucéat, une personne fantastique, qui m'a initié à la joie de la recherche au cours de mon M2.

Je remercie particulièrement tous ceux qui composent l'équipe « Foot IDES » et qui ont été « chaud bouillant » pour venir jouer au foot tous les jeudi à 17h et ce depuis maintenant 3 ans. Toutes ces personnes n'hésitent pas à mettre en jeu leurs réputations de cérial butteur. On compte plus les tirs en pleine lucarne (très peu) et les gros ratés (il y en a eu beaucoup), les passes approximatives ou encore les scores fleuves comme un célèbre 10 à 0 passé aux M2. Je remercie également la « section » course à pied d'IDES avec les nombreux km avalés dans le temps de midi, toujours dans la bonne humeur avec Greg, Pierre, Gael, Gildas ou Marc. Le challenge des cross interlabo nous attend en 2014, il faudra faire mieux qu'une miteuse 11^{ème} place en 2013.

De très nombreuses personnes m'ont enseigné et apportés de nombreuses connaissances au cours de ma thèse. Cependant je remercie également l'écoute et l'attention de l'ensemble des étudiants toutes promotions confondues (L1, L2 ST, L3 ST, L3 SVT, L3 BOE), qui m'ont eu en TP, TD ou sur le terrain au cours de ma mission de monitorat. Cette occasion d'enseigner les sciences de la Terre m'a permis à mon tour, de contribuer à transmettre mes connaissances.

Finalement je tiens à remercier toute ma famille (cousin, cousine, tante, oncle) et plus particulièrement ma maman (Christiane) ainsi que Joël qui m'ont continuellement soutenu et encouragé, et ce jusqu'à la dernière ligne droite. Un grand merci également à ma grand-mère pour son soutien. J'ai une dernière pensée à mon père et à mon frère qui je l'espère auraient été fier du travail accompli durant ces trois années.

Bonne lecture à tous ceux qui me font l'honneur de lire ce manuscrit.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
1. La variabilité climatique à l'échelle géologique : focus sur le Crétacé et le Valanginien	3
2. Objectif principal	5
3. Organisation de la thèse.....	6
 CHAPITRE I : CONTEXTE GLOBAL DE L'ETUDE.....	 7
1. Contexte paléoenvironnemental, paléocéanographique et paléoclimatique au Crétacé inférieur, focus sur le Valanginien et « l'épisode Weissert ».....	9
1.1. Introduction.....	9
1.2. Contexte paléogéographique, eustatique et volcanique.....	11
1.2.1. Contexte paléogéographique	11
1.2.2. Activité volcanique : provinces du Paraná-Etendeka et du Comei-Bunbury	12
1.2.2.1. La province du Paraná.....	12
1.2.2.2. La province de l'Etendeka.....	15
1.2.2.3. La province du Comei-Bunbury	16
1.2.3. Variations du niveau marin et circulation océanique	17
1.3. Contexte paléoenvironnemental	20
1.3.1. Le cycle du carbone.....	20
1.3.1.1. Niveau de CO ₂ atmosphérique (pCO ₂).....	20
1.3.1.2. Excursion positive en δ ¹³ C	22
1.3.1.3. Production organique et teneur en C _{org} dans les sédiments	25
1.3.1.4. Production carbonatée	29
1.3.2. Le cycle de l'eau	33
1.3.2.1. Les conditions d'hydrolyse sur les continents.....	33
1.3.2.2. Le cycle du phosphore.....	34
1.3.2.3. Le cycle du fer et du manganèse	36
1.3.3. Les températures	37
1.4 Contexte volcanique versus contexte paléoenvironnemental : facteurs forçants et calibration astronomique	42
1.4.1. Episode Weissert versus activité volcanique	42
1.4.2. Calibration astronomique du Valanginien.....	45
1.5. Problématique scientifique et objectifs de la thèse	47
1.5.1. Problématique scientifique	47
1.5.2. Objectifs de la thèse	48
2. Sites d'études, matériel et méthodes.....	51
2.1. Choix des coupes étudiées	51
2.2. Sites d'études	52
2.2.1. Le Bassin Vocontien (domaine NW téthysien).....	52
2.2.1.1. Historique et localisation géographique	52
2.2.1.2. Cadre paléogéographique, stratigraphique et paléostructural	54
2.2.1.3. Contexte sédimentologique et géologique	56
2.2.1.4. Contexte biostratigraphique	59
2.2.1.5. Contexte diagénétique	61
2.2.2. La plaine abyssale Argo (marge NW australienne)	63
2.2.2.1. Localisation géographique	63

2.2.2.2. Contexte paléogéographique, stratigraphique et paléostrucural	64
2.2.2.3. Contexte sédimentologique et biostratigraphique	65
2.3. Matériel et méthodes	66
2.3.1. Matériel	66
2.3.1.1. La coupe d'Orpierre	66
2.3.1.2. Les coupes de La Charce et d'Arnayon.....	71
2.3.1.3. La Charce/Arnayon-Orpierre-Angles : un transect NW-SE dans le bassin Vocontien.....	77
2.3.1.4. Site ODP 765C	77
2.3.2. Méthodes	80
3.3.2.1. Analyses micropaléontologiques.....	80
3.3.2.2. Analyses minéralogiques.....	81
3.3.2.3. Analyses géochimiques	81
3.3.2.4. Analyses cyclostratigraphiques	83
 CHAPITRE II : VERS UN MODELE D'AGE ROBUSTE POUR LE VALANGINIEN	 85
1. Introduction	87
2. Astronomical calibration of the Valanginian « Weissert » episode : the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France).....	89
3. Synthèse.....	109
 CHAPITRE III : RECONSTITUTION DES VARIATIONS PALEOCLIMATIQUES ET PALEOENVIRONNEMENTALES SUR LA MARGE NORD-OUEST TETHYSIENNE	 111
1. Introduction	115
2. Orbital forcing as a major driving force behind the Weissert episode (Valanginian) : new insights from detrital and nutrient influxes into the Vocontian Basin.....	117
1. Introduction.....	118
2. Palaeogeographic setting of the Vocontian Basin	118
3. Material and methods.....	118
3.1. Material	118
3.2. Methods	119
3.2.1. Bulk rock and clay mineralogies	119
3.2.2. Major element and calcium carbonate contents	120
3.2.3. Oxygen isotope analyses	120
3.2.4. Phosphorus contents	120
4. Results	120
4.1. The Orpierre section.....	120
4.1.1. Mineralogical data	120
4.1.2. Geochemical data	122
4.2. The Angles section: the CaCO ₃ contents	122
5. Discussion	122
5.1. Diagenetic overprint.....	122
5.1.1. Clay mineralogy	123
5.1.2. Major elements: carbonate vs terrigenous material.....	123
5.1.3. Phosphorus content.....	123
5.1.4. Oxygen isotopes	124
5.2. Mass accumulation rates	124
5.3. Detrital and nutrient influxes: changes in the weathering pattern.....	126
5.3.1. Climate variations vs sea-level changes.....	126

5.3.2. The Late Berriasian–Valanginian episode: BVE	128
5.3.3. The Early–Late Valanginian transition: The Weissert episode	128
5.3.4. The Late Valanginian episode	130
5.4. Driving forces behind the Weissert episode	130
5.4.1. Volcanic activity and dissociation of methane gas hydrate	131
5.4.2. Earth orbital parameters	131
5.5. Implications for the Valanginian positive carbon isotope excursion	133
6. Conclusions	133
3. Environmental, sedimentological and diagenetic processes in the Vocontian Basin during the Valanginian : toward a better reconstruction of the palaeoclimatic changes at a regional scale	139
1. Introduction	140
2. Structural, sedimentological and diagenetic settings	140
2.1. Structural and sedimentological settings	140
2.2. Diagenetic setting	141
3. Material and methods	141
3.1. Material	141
3.2. NW-SE transect	143
3.2.1. The La Charce/Arnayon composite section	143
3.2.2. The Orpierre section	144
3.2.3. The Angles section	144
3.2. Methods	144
3.2.1. Carbon and oxygen stable isotopes	144
3.2.2. Major and trace elements	144
3.2.3. Clay mineralogy	146
4. Results	146
4.1. Isotope stratigraphy	146
4.2. Geochemical data: major elements	146
4.3. Clay mineralogical data	147
5. Discussion	148
5.1. Diagenetic overprint	148
5.1.1. Clay mineralogy	148
5.1.2. Oxygen isotopes	148
5.2. Sedimentological processes	150
5.2.1. La Charce/Arnayon: turbiditic system in the Northwestern part of the basin at the Lower–Upper Valanginian transition	150
5.2.1.1. The turbiditic system: mineralogical and geochemical signatures	150
5.2.1.2. Forcing factors behind the system	150
5.2.2. Differential transportation processes	152
5.3. Climatic processes	153
6. Conclusion	155
4. Synthèse	159

<u>CHAPITRE IV : SYNTHÈSE PALEOENVIRONNEMENTALE ET PALEOCLIMATIQUE : VERS UNE MEILLEUR COMPREHENSION DES PROCESSUS LOCAUX VS GLOBAUX</u>	161
1. Introduction	163
2. A high latitude record of the Weissert episode (Australia Northern margin ~53S): new insights from mineralogical and geochemical data and implications for a global palaeoclimatic reconstruction	165
1. Introduction	166
2. Geological setting	166

2.2. Southern area of the North Sea Basin (~38–45°N)	168
2.3. Northwestern Tethyan margin (~25–35°N)	168
2.4. Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N)	169
2.5. Southern Tethyan Ocean: Antarctic and Australian margins (~53–70°S)	169
3. Material and methods	169
3.1. The ODP hole 765C	169
3.1.1. Material	169
3.1.2. Methods	170
3.1.2.1. Carbon and oxygen stable isotopes	170
3.1.2.2. Clay mineralogy	170
3.2. Geochemical and mineralogical dataset compilation	170
4. Results	170
4.1. The ODP hole 765C	170
4.1.1. Carbon and oxygen stable isotopes	170
4.1.2. Clay mineralogy	171
4.2. Geochemical and mineralogical dataset compilation	172
4.2.1. Geochemical data	172
4.2.1.1. The $\delta^{13}\text{C}$ signal: a global correlation tool	172
4.2.1.2. The $\delta^{18}\text{O}$ and TEX_{86} signals: a possible palaeothermometer?	174
4.2.2. Mineralogical data	175
5. Discussion	176
5.1. Diagenetic overprint	176
5.1.1. Carbon and oxygen isotopes	176
5.1.2. Clay mineralogy	178
5.2. Worldwide temperature and hydrolysing conditions	179
5.2.1. The $\delta^{18}\text{O}$ signal: a temperature indicator?	179
5.2.1.1. Low to mid-palaeolatitudes: the Northwestern Tethyan realm	179
5.2.1.2. Mid to high latitudes: the Southern Tethyan, the Proto North Atlantic and Southern Arctic Oceans	179
5.2.2. The clay mineralogical signal: a palaeohumidity indicator?	180
5.3. Implications for a global palaeoclimatic reconstruction	180
5.3.1. Thermal latitudinal gradient	180
5.3.2. Regional climatic belts	182
5.3.3. Implications for a better understanding of the global climate system	182
5.3.3.1. Palaeogeographic configuration	182
5.3.3.2. Vegetation cover	184
5.3.3.3. Atmospheric circulation	184
5.3.3.4. Organic matter	185
6. Conclusion	185
3. Synthèse	191
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	193
1. Les changements paléoenvironnementaux au Valanginien : des processus locaux, régionaux et globaux	195
2. L'épisode Weissert : un épisode exceptionnel durant le Crétacé ?	197
3. Perspectives	198
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	201

<u>ANNEXES</u>	229
Annexe 1 : Acquisition des données, calibration analytique et spectres d'analyses	231
1.1. Analyses minéralogiques par diffraction aux rayons X	231
1.1.1. La fraction argileuse : outil analytique et exemple d'un diffractogramme	231
1.1.2. La roche totale : outil analytique et exemple d'un diffractogramme	234
1.2. Analyses géochimiques	236
1.2.1. Analyses des éléments majeurs (%) et en traces (ppm) par fluorescence aux rayons X.....	236
1.2.2. Analyses en phosphore (ppm) par spectrophotométrie	242
1.2.3. Analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène (‰ PDB) par spectrométrie de masse	243
1.3. Analyses de la susceptibilité magnétique de la roche totale	244
Annexe 2 : Synthèse bibliographique des sites ODP/DSDP du Valanginien	245
2.1. Synthèse des sites	245
2.2. Sélection du site ODP 765C	250
 <u>RESUME/ABSTRACT</u>	 252

INTRODUCTION GENERALE

1. La variabilité climatique à l'échelle géologique : focus sur le Crétacé et le Valanginien

La paléoclimatologie, domaine des sciences de la Terre, vise à restituer, à partir de différents supports et l'utilisation de différents outils, les variations du climat à l'échelle des temps géologiques. L'objectif principal dans ce domaine est de mieux comprendre les différents processus en interaction dans le système cryosphère-atmosphère-hydrosphère-lithosphère-biosphère puis de rechercher les causes internes ou externes de ces interactions. De part les progrès techniques et analytique la paléoclimatologie est un domaine en plein essor. En effet depuis les années 90, les études paléoenvironnementales à haute résolution spatio-temporelle se sont multipliées et ont permis de mieux contraindre les changements climatiques à l'échelle des temps géologiques.

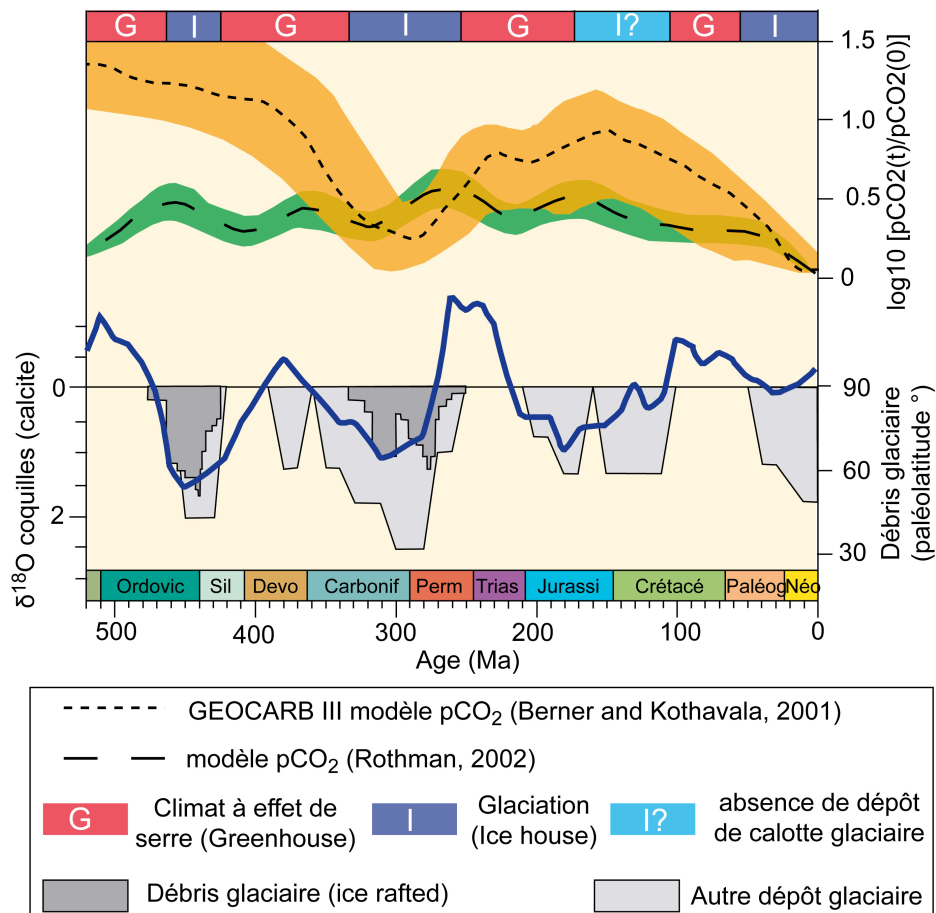


Figure 1-1 : Reconstruction des phases climatiques au cours du Phanérozoïque (modifié d'après Shaviv et Veizer, 2003), mise en relation avec : (i) une courbe moyenne des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ obtenues sur coquilles en carbonate de calcium (calcite) (Veizer et al., 2000), (ii) la distribution des indices de glaces, (iii) les phases climatiques (Frakes et Francis, 1988 ; Frakes et al., 1992) et (iv) la reconstruction de la pCO_2 atmosphérique par des modèles (Berner et Kothavala, 2001 ; Rothman, 2002).

L'histoire de la Terre est jalonnée par la variabilité des phénomènes climatiques à différentes échelles de temps et d'espace allant de la dizaine d'années à plusieurs centaines de millions d'années. Le climat du Phanérozoïque (dernier 541 Ma ; Gradstein et al., 2012) est représenté par une évolution en principales étapes avec une alternance d'épisodes glaciaires (« Icehouse ») et d'épisodes plus chauds dits à effet de serre (« Greenhouse ») (Fisher, 1986) (**Figure 1-1**).

Au cours du Phanérozoïque, trois grandes périodes glaciaires sont enregistrées: (i) à l'Ordovicien supérieur (Brenchley et al., 1994 ; Crowell, 1999), (ii) au Carbonifère (López-Gamundí, 1987 ; Fielding et al., 2008 ; Gulbranson et al., 2013), et (iii) au Cénozoïque (début à la limite Eocène-Oligocène) (Abelson et al., 2008). Ces phases se caractérisent par la présence de sédiments d'origine glaciaires (diamictite, tillites) jusqu'aux moyennes latitudes (35-40°N) (**Figure 1-1**), et par une chute majeure du niveau marin (Eros et al., 2012). A titre d'exemple, la glaciation ordovicienne représente la plus importante phase glaciaire de tout le Phanérozoïque (Brenchley et al., 1994 ; Crowell, 1999 ; Rosenau et al., 2012).

Ces périodes glaciaires sont entrecoupées par des périodes plus chaudes généralement associées à des climats à effet de serre (**Figure 1-1**) ; la période du Crétacé (145-66 Ma ; Gradstein et al., 2012) est la plus caractéristique. Jusque dans les années 2000, Le Crétacé était considéré comme une période relativement chaude et stable, marquée par une absence de glace aux hautes latitudes (Frakes, 1979 ; Barron, 1983 ; Hallam, 1985). Durant cette période, d'après les modèles numériques, le taux de CO₂ atmosphérique serait 2 à 10 fois supérieur au taux actuel (valeurs préindustrielles) (Barron et Washington, 1985 ; Berner, 1994 ; Berner et Kothavala, 2001 ; Rothman, 2002 ; Haworth et al., 2005) (**Figure 1-1**).

Cependant, les études récentes basées sur des approches multi-analytiques à haute résolution temporelle ont permis de mettre en évidence des variations climatiques à court terme (durée de quelques Ma), caractérisées par des périodes plus froides et remettant en cause l'hypothèse d'un climat durablement chaud (Price, 1999 ; Pucéat et al., 2003). Particulièrement, la découverte de niveaux de glendonites, de tillites et de dropstones aux hautes latitudes suggèrerait l'éventualité de conditions sub-glaciaires (Price, 1999). Un tel épisode est enregistré au cours du Valanginien (Crétacé inférieur, 139,4-133,9 Ma ; Gradstein et al., 2012), qui est marqué par des changements paléoenvironnementaux, paléocéanographiques et paléoclimatiques rapides à l'échelle du globe (Weissert, 1989 ; Lini et al., 1992 ; Weissert et al., 1998). Dans les archives sédimentaires, ces changements se traduisent par (i) une excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$, appelé "Episode Weissert" (Weissert, 1989 ; Lini et al., 1992 ; Föllmi et al., 1994 ; Erba et al., 2004 ; Gröcke et al., 2005 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007) ; (ii) une crise des organismes marins producteurs de carbonates (Erba et al., 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Bornemann et Mutterlose, 2008 ; Barbarin et al., 2012) ; (iii) des conditions fortement hydrolisantes

sur les continents sous un climat à effet de serre (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Gréselle et al., 2011 ; Kujau et al., 2013) ; et (iv) une augmentation des teneurs en nutriments (par exemple le phosphore) dans les écosystèmes marins (Föllmi, 1995; van de Schootbrugge et al., 2003 ; Westermann et al., 2013). Jusque dans les années 2010, il était établi que ces perturbations paléoenvironnementales étaient déclenchées par l'intensification de la mise en place de la province volcanique du Paraná-Etendeka. Dans un tel scénario, l'augmentation significative de $p\text{CO}_2$ atmosphérique associée, engendrerait des réactions en chaîne s'associant à plusieurs boucles de rétroactions. Particulièrement, ces conditions favoriseraient la mise en place d'un climat à effet de serre, engendrant une intensification des conditions d'hydrolyse sur les continents, une mobilisation plus importante des nutriments vers les bassins, et une eutrophisation des écosystèmes marins. L'altération des silicates, par une boucle de rétroaction négative (consommation du CO_2), entraînerait un refroidissement et un retour progressif à des conditions plus stables au Valanginien terminal. Toutefois de récents travaux remettent de plus en plus en cause ce scénario. Des analyses de TEX_{86} effectuées sur des sites aux moyennes et hautes latitudes ont récemment suggérés la mise en place d'un climat stable de type greenhouse tout au long du Valanginien (Littler et al., 2011). Par ailleurs, une étude cyclostratigraphique récente, effectuée sur les séries sédimentaires vocontiennes a démontré que l'activité du Paraná-Etendeka était postérieure au début du shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ (Martinez et al., 2013).

Ainsi, tous ces paramètres font de l'épisode Valanginien une période clé du Crétacé, pour étudier les relations entre facteur(s) déclenchant(s), variations climatiques et conséquence environnementale. L'étude d'un tel épisode apparaît propice car il fournit l'exemple d'un système climatique complet marqué par d'importants bouleversements environnementaux.

2. Objectif principal

L'objectif principal de cette thèse est de mieux appréhender les changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques affectant le Valanginien, à l'échelle locale, régionale et globale. Il s'agit surtout de mieux contraindre la dynamique des processus environnementaux, en s'attachant particulièrement à comprendre la relation entre facteur(s) déclenchant(s) et conséquence environnementale. Par ailleurs une part importante de ce travail est de mieux comprendre les interactions majeures qui existent entre le climat, l'altération/érosion sur le continent, et les conditions paléocéanographiques enregistrés au Valanginien, à partir, entre-autre, d'une estimation de la durée des événements. Ce travail repose sur l'analyse multi-traceurs (minéralogique, géochimique, biostratigraphique, cyclostratigraphique) d'archives sédimentaires localisées aux basses latitudes de l'Hémisphère Nord (Bassin Vocontien: coupes de La Charce/Arnayon, et d'Orpierre), et aux hautes

latitudes de l'Hémisphère Sud (site ODP 765C), afin de discuter dans le temps et dans l'espace, des processus climatiques impliqués dans les changements paléoenvironnementaux au Valanginien.

3. Organisation de la thèse

Pour mener à bien ce travail ce manuscrit a été décomposé en 4 chapitres :

(i) Le premier chapitre sera consacré à réaliser une synthèse bibliographique des changements paléoenvironnementaux enregistrés au Valanginien. A partir de cette synthèse les problématiques scientifiques associées à cette période de temps ainsi que la stratégie scientifique seront développées en détails.

(ii) Le second chapitre visera à définir un modèle d'âge robuste pour le Valanginien. Estimer la durée des événements stratigraphiques est crucial afin de mieux contraindre la dynamique des processus environnementaux au cours de cette période.

(iii) Le troisième chapitre s'attachera à restituer les changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux de la marge nord-ouest téthysienne. L'objectif principal sera de restituer la dynamique des échanges entre les réservoirs atmosphérique et océanique et de mieux contraindre les facteurs déclenchant de tels changements.

(iv) Enfin le quatrième chapitre présentera de nouvelles données géochimiques et minéralogiques obtenues aux hautes latitudes de l'hémisphère sud. Ces données, intégrées à une synthèse des données minéralogiques et géochimiques obtenues en différents points du globe, permettront de discuter des changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques à l'échelle globale et de faire la balance entre les processus enregistrés à l'échelle régionale et ceux enregistrés à l'échelle globale.

CHAPITRE I : CONTEXTE GLOBAL DE L'ETUDE

Objectif : Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique des changements paléoenvironnementaux enregistrés au Valanginien. De cette synthèse sortiront les problématiques et la stratégie analytique qui sera développée pour cette période de temps.



Alternances marno-calcaires de la coupe de la Charce

Table des matières

1. Contexte paléoenvironnemental, paléocéanographique et paléoclimatique au Crétacé inférieur, focus sur le Valanginien et « l'épisode Weissert ».....	9
1.1. Introduction.....	9
1.2. Contexte paléogéographique, eustatique et volcanique.....	11
1.2.1. Contexte paléogéographique	11
1.2.2. Activité volcanique : provinces du Paraná-Etendeka et du Comei-Bunbury	12
1.2.2.1. La province du Paraná.....	12
1.2.2.2. La province de l'Etendeka.....	15
1.2.2.3. La province du Comei-Bunbury	16
1.2.3. Variations du niveau marin et circulation océanique	17
1.3. Contexte paléoenvironnemental	20
1.3.1. Le cycle du carbone.....	20
1.3.1.1. Niveau de CO ₂ atmosphérique (pCO ₂)	20
1.3.2.2. Excursion positive en δ ¹³ C.....	22
1.3.2.3. Production organique et teneur en C _{org} dans les sédiments.....	25
1.3.1.4. Production carbonatée.....	29
1.3.4. Le cycle de l'eau	33
1.3.4.1. Les conditions d'hydrolyse sur les continents.....	33
1.3.4.2. Le cycle du phosphore.....	34
1.3.4.3. Le cycle du fer et du manganèse	36
1.3.5. Les températures	37
1.4 Contexte volcanique versus contexte paléoenvironnemental : facteurs forçants et calibration astronomique	42
1.4.1. Episode Weissert versus activité volcanique	42
1.4.2. Calibration astronomique du Valanginien.....	45
1.5. Problématique scientifique et objectifs de la thèse	47
1.5.1. Problématique scientifique.....	47
1.5.2. Objectifs de la thèse	48
2. Sites d'études, matériel et méthodes	51
2.1. Choix des coupes étudiées	51
2.2. Sites d'études	52
2.2.1. Le Bassin Vocontien (domaine NW téthysien).....	52
2.2.1.1. Historique et localisation géographique	52
2.2.1.2. Cadre paléogéographique, stratigraphique et paléostructural	54
2.2.1.3. Contexte sédimentologique et géologique	56
2.2.1.4. Contexte biostratigraphique.....	59
2.2.1.5. Contexte diagénétique.....	61
2.2.2. La plaine abyssale Argo (marge NW australienne)	63
2.2.2.1. Localisation géographique	63
2.2.2.2. Contexte paléogéographique, stratigraphique et paléostructural	64
2.2.2.3. Contexte sédimentologique et biostratigraphique	65
2.3. Matériel et méthodes	66
2.3.1. Matériel	66
2.3.1.1. La coupe d'Orpierre.....	66
2.3.1.2. Les coupes de La Charce et d'Arnayon.....	71
2.3.1.3. La Charce/Arnayon-Orpierre-Angles : un transect NW-SE dans le Bassin Vocontien.....	77
2.3.1.4. Site ODP 765C	77
2.3.2. Méthodes	80
3.3.2.1. Analyses micropaléontologiques.....	80
3.3.2.2. Analyses minéralogiques	81
3.3.2.3. Analyses géochimiques.....	81
3.3.2.4. Analyses cyclostratigraphiques.....	83

1. Contexte paléoenvironnemental, paléocéanographique et paléoclimatique au Crétacé inférieur, focus sur le Valanginien et « l'épisode Weissert »

1.1. Introduction

En 1835 un paléontologue jurassien Jules Thurmann, est à la base de la première dénomination des étages du Crétacé inférieur appelé Néocomien. Il fit les premières descriptions lithologiques et biostratigraphiques dans la région de Neuchâtel et d'utiliser le nom latin de Neuchâtel pour ces dépôts (« Neocomum »). C'est seulement par la suite, avec les travaux de Desor (1854) puis avec ceux de Desor et Gressly (1859) que le Néocomien est subdivisé en étages avec l'introduction du Valanginien comme un de ceux ci. Il est défini par une succession lithostratigraphique regroupant des limonites, des calcaires compacts et des marnes à ammonites de types *Astieria*. Le stratotype du Valanginien fut déterminé à Valangin, commune du district du Val de Ruz, située à 3 km au nord nord-ouest de Neuchâtel. En 1871, Coquand introduit le Berriasien comme sous étage du Valanginien. Il a fallu attendre 1901, et les travaux de Baumberger pour voir la définition du Berriasien comme nouvel étage. Plus particulièrement c'est au colloque sur le Crétacé inférieur de 1963, que la décision de promouvoir le Berriasien comme un étage à part entière fut adoptée. Busnardo et al. (1965) publia ainsi la définition d'un nouveau stratotype dans le sud est de la France, en Ardèche (Berrias). Suite à cette décision, le stratotype du Valanginien fut reconsidéré. En effet la série de référence, jusque la défini à Valangin, appartient en partie au nouveau Berriasien. De plus elle est marquée par des discontinuités sédimentaires et une pauvreté en ammonites rendant difficile des corrélations précises. Pour cela Busnardo et al. (1979) établit comme hypostratotype du Valanginien la coupe d'Angles, représentée par une série hémipélagique continue dans le domaine Vocontien (SE de la France). Ainsi ces auteurs redéfinissent l'étage et apportent une nouvelle biozonation basée sur les ammonites (Busnardo et Thieuloy, 1979). Par la suite, du fait de la nécessité de réaliser des corrélations inter-régionales, l'étude précise des séries valanginiennes a été reprise par l'inventaire paléontologique très détaillé de très nombreuses coupes. Des biozonations plus précises ont été ainsi proposées par des travaux successifs (Bulot et al., 1992 ; Bulot, 1993 ; Blanc et al. 1994 ; Bulot et Thieuloy, 1994 ; Reboulet, 1996 ; Reboulet et Atrops, 1999). A ce jour, aucun stratotype de limite n'a été défini pour cet étage (coupes GSSP : « Global Stratotype Section Point »).

Le Valanginien est marqué par des changements paléoenvironnementaux, paléocéanographiques et paléoclimatiques globaux (Weissert, 1989 ; Lini et al., 1992 ; Weissert et al., 1998), affectant à la fois les cycles du carbone, des carbonates, de l'eau, et du phosphore. Dans les archives sédimentaires, ces changements paléoenvironnementaux se traduisent par : i) l'enregistrement

d'une excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$ (« Episode Weissert ») dans la fraction carbonatée et organique du matériel sédimentaire (Weissert et al., 1985 ; Lini et al., 1992 ; Erba et al., 2004 ; Gröcke et al., 2005), ii) une crise des organismes marins producteurs de carbonates (Erba, 1994 ; Föllmi et al., 1994 ; Erba et al., 2004 ; Erba et Tremolada, 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007) iii) une augmentation des teneurs en minéraux argileux associés à des conditions fortement hydrolysantes (kaolinite), (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Gréselle et al., 2011 ; Westermann et al., 2013), et enfin iv) une augmentation des teneurs en nutriments comme le phosphore (Föllmi, 1995 ; van de Schootbrugge et al., 2003).

Le modèle généralement rencontré dans la littérature et articulant l'ensemble de ces résultats met en scène une réaction en chaîne avec comme facteur déclenchant une augmentation significative de $p\text{CO}_2$ dans le système océan-atmosphère liée à la mise en place de la province magmatique du Paraná–Etendeka. Ainsi cela provoquerait un réchauffement climatique global et la mise en place d'un climat à effet de serre engendrant une intensification des réactions d'hydrolyse, et une altération accrue sur les continents. Ces conditions provoqueraient une mobilisation plus importante des nutriments vers les bassins sédimentaires, et ainsi une eutrophisation des écosystèmes marins. Parallèlement une augmentation de la $p\text{CO}_2$ favoriserait une diminution significative du pH dans les écosystèmes marins qui conduirait à une crise des organismes producteurs de carbonates. Cependant, en l'absence d'une échelle des temps robuste pour le Crétacé inférieur, il est difficile, si ce n'est impossible, d'associer des épisodes volcaniques (datations radiométriques “absolues”), à des événements stratigraphiques (datations biostratigraphiques “relatives”). Par ailleurs, depuis 2012 l'hypothèse de la mise en place de la province magmatique du Paraná–Etendeka comme facteur forçant les changements paléoenvironnementaux du Valanginien est largement remise en question (Barbarin et al., 2012 ; Martinez et al., 2013).

L'objectif de cette partie est de faire un état des lieux des connaissances sur les changements paléoenvironnementaux, paléocéanographiques et paléoclimatiques affectant le Valanginien afin de dégager les principales problématiques scientifiques qui restent source de débat. Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps, de situer l'étude dans son contexte paléogéographique, eustatique et volcanique.

1.2. Contexte paléogéographique, eustatique et volcanique

1.2.1. Contexte paléogéographique

Le Crétacé inférieur (145–100,5 Ma ; Gradstein et al., 2012) est une période très active tectoniquement qui se caractérise par un fort taux d'accrétion océanique et par la dislocation accrue de la Pangée. Dans l'hémisphère nord, le Proto-Océan Nord Atlantique, qui s'initialise dès la fin du Jurassique et qui se poursuit au Crétacé inférieur, se prolonge au nord et sépare le supercontinent Laurussia en Amérique du Nord et en Eurasie (**Figure 1-1**). Dans l'hémisphère sud, l'océan Atlantique Sud s'ouvre, et initialise la séparation du Gondwana occidental (en Afrique et en Amérique du Sud). Enfin le Gondwana oriental s'individualise avec la migration de l'Inde vers l'équateur et le détachement de l'Antarctique et de l'Australie.

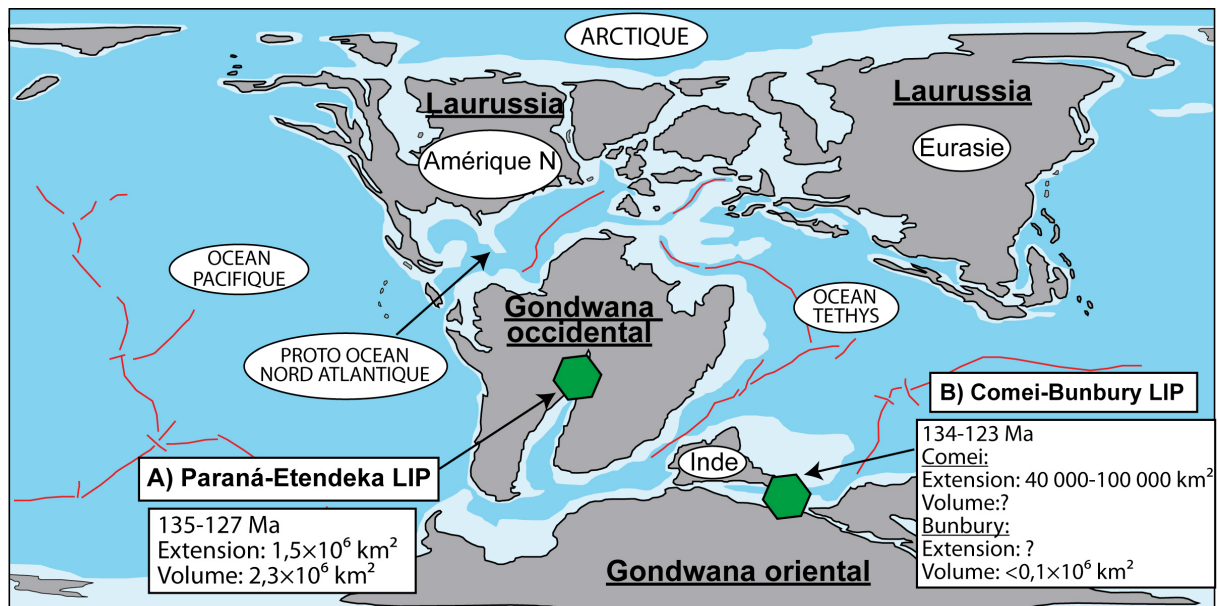


Figure 1-1 : Carte paléogéographique du Crétacé inférieur (modifié d'après Blakey, 2006). A) Localisation, âge, extension et volume de la province magmatique du Paraná-Etendeka (d'après Renne et al., 1992 ; Turner et al., 1994 ; Stewart et al., 1996 ; Coffin et Eldholm, 2001 ; Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Pinto et al., 2011). B) Localisation, âge, extension et volume de la province du Comei-Bunbury (d'après Frey et al., 1994 ; Zhu et al., 2007, 2008a-b, 2009).

Ces continents sont séparés par trois océans : la Téthys, le Pacifique et l'Atlantique (Atlantique Nord, central et Atlantique Sud en cours d'ouverture) (**Figure 1-1**). La mise en place de larges mers épicontinentales est associée à un développement accru des plates-formes carbonatées qui représentent environ $7,4 \times 10^6 \text{ km}^2$ contre $1,28 \times 10^6 \text{ km}^2$ actuellement (Philip, 2003 ; Skelton, 2003) (**Figure 1-1**).

1.2.2. Activité volcanique : provinces du Paraná-Etendeka et du Comei-Bunbury

Tectoniquement très actif, le Crétacé inférieur est marqué par une activité volcanique intense se traduisant par la mise en place de larges provinces magmatiques (LIP : « Large Igneous Province » ; Le Pichon et Huchon, 1984). D'après l'échelle des temps géologiques (Gradstein et al., 2012), deux provinces magmatiques seraient mises en place au Crétacé inférieur : i) la province du Paraná-Etendeka, localisée en Amérique du Sud et en Afrique (**Figures 1.1 et 1.2**) et ii) la province du Comei-Bunbury, localisée en Inde et dans le sud-ouest de l'Australie (**Figures 1-1 et 1.3**). Ces provinces ignées (LIP) s'initient sous des contraintes extensives avec l'ouverture de rifts continentaux provoquant une extension lithosphérique significative. Elle permet ainsi l'intrusion de matériel volcanique dont l'alimentation se fait par pulses à partir de sources magmatiques associées à un volcanisme de type point chaud (White et McKenzie, 1995).

La province magmatique du Paraná-Etendeka est associée à l'activité du point chaud de la ride de Rio Grande et de la ride Walvis (plume de Tristan de Cunha) en relation avec l'ouverture de l'Océan Atlantique Sud (O'Connor et Duncan, 1990 ; Eldholum et Coffin, 2000). La province du Paraná se situe en Amérique du Sud tandis que celle de l'Etendeka, de plus faible volume, est localisée en Namibie (Stewart et al., 1996). Ces provinces s'étendent sur une surface de $1,5 \times 10^6 \text{ km}^2$ pour un volume de $2,3 \times 10^6 \text{ km}^3$ (Coffin et Eldholum, 2001) (**Figure 1-1**).

1.2.2.1. La province du Paraná

La province du Paraná est essentiellement représentée par du matériel mafique primaire, des basaltes tholéïtiques et andésitiques (Peate et al., 1992 ; Renne et al., 1992 ; Turner et al., 1994 ; Stewart et al., 1996 ; Kirstein et al., 2000, 2001) (**Figure 1-2**). Les datations réalisées sur ces différentes lithologies montrent un important contraste sur la durée de l'événement et sur son activité (**Figure 1-2**) (**Tableau 1-1**).

Les datations, principalement effectuées sur les basaltes tholéïtiques par des techniques radiométriques ($^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{Ar}$) montrent des âges variant entre $127,0 \pm 0,6$ et $135,8 \pm 1,1$ Ma (Hawkesworth et al., 1992 ; Renne et al., 1992 ; Regoulous, 1993 ; Turner et al., 1994 ; Renne et al., 1996a ; Stewart et al., 1996 ; Deckart et al., 1998 ; Ernesto et al., 1999 ; Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Pinto et al., 2011 ; Janasi et al., 2011) (**Figure 1-2**) (**Tableau 1-1**).

Province du Paraná			
Matériel	Méthode	Âges (Ma)	Références
Plagioclase/roche totale	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	131,4±1,6 et 132,9±0,6	Renne et al., 1992
basalte	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	132,4±1,4 et 132,9±2,8	Hawkesworth et al., 1992
Plagioclase/dolérite	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	129,4±0,6 et 135,8±1,1	Regelous, 1993
Plagioclase	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	129,9±0,1 et 131,9±0,4	Ernesto et al., 1999
Basalt/rhyolite	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	127,0±0,6 et 137,8±0,7	Turner et al., 1994
Plagioclase/biotite/hornblende	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	120,7±1,3 et 131,4±0,5	Renne et al., 1996a
Plagioclase/roche totale	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	131,5±0,8 et 138,4±1,3	Stewart et al., 1996
Plagioclase	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	129,4±0,3 et 134,5	Deckart et al., 1998
Dikes	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	121,5±0,5 et 128,3±0,5	Raposo et al., 1998
Plagioclase/roche totale	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	133,7±1,4 et 134,9±1,7	Thiede et Vasconcelos, 2010
Zircon	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	134,4±1,1 et 135,6±1,8	Pinto et al., 2011
Baddeleyite/zircon	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	134,3±0,8	Janasi et al., 2011

Extension dans le Sud de l'Uruguay/Paraguay			
Matériel	Méthode	Âges (Ma)	Références
Rhyolite/andésite	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	123,9±0,4 et 132,1±0,6	Kirstein et al., 2001
Lamprophyre (Paraguay)	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	158,67±2,07	
Lamprophyre/trachyte (Amambay)	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	144,95±0,93 et 144,99±0,89	Gisbon et al., 2006
Lamprophyre (Sapucaí Villarica)	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	127,12±0,78 et 130,09±1,4	

Tableau 1-1 : Datations de la province du Paraná et de son extension dans le sud au Paraguay et à l'Uruguay.

Les premières datations ont été effectuées par la technique $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ sur des plagioclases et sur la roche totale (Renne et al., 1992). Elles attestent d'un début d'activité du Paraná à 133,1±1 Ma pour une activité magmatique de 1 Ma. Hors, d'après Turner et al. (1994), la province magmatique aurait été en activité de 137,8 à 127 Ma, soit durant 10 Ma, avec un minimum de taux éruptif (TE) estimé à 0,1 km³.an⁻¹ (basalte/rhyolite par $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). Par ailleurs, Stewart et al. (1996) distinguent trois phases de production basaltique, caractérisées par des TE significativement différents, la phase 1 de 138 à 135 Ma et un TE de 0,03 km³.an⁻¹, la phase 2 de 135 à 133 Ma pour un TE de 0,13 km³.an⁻¹, et enfin la phase 3 entre 133 et 131 Ma avec un TE de 0,21 km³.an⁻¹. Ainsi, dans les années 90 la combinaison des différentes datations effectuées sur la province volcanique du Paraná montre une incohérence entre une activité rapide et une activité relativement longue.

Au début des années 2000, la datation de cette province dans le sud de l'Uruguay a fourni des âges compris entre 123,9±0,4 et 132,1±0,6 Ma (Kirstein et al., 2000, 2001). Plus tard en Uruguay, Gibson et al. (2006) attestent d'une activité dans la région en deux phases, une première qui s'initialise autour de 145 Ma et une seconde entre 130,09±1,4 et 127,12±0,78 Ma.

Très récemment, les datations $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ réalisées par Thiede et Vasconcelos (2010) sur des plagioclases et sur la roche totale, indiquent un début d'activité à 134,7±1 Ma, pour une durée inférieure à 1 Ma. Ces résultats ont été par la suite confirmés : i) par des datations $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ sur zircon attestant d'une activité volcanique comprise entre 135,6±1,8 et 134,4±1,1 Ma avec une durée comprise entre 1 et 2 Ma (Pinto et al., 2011) ; ii) par des datations U/Pb, toujours sur zircon, fournissant un âge de 134,3±0,8 Ma (Janasi et al., 2011) ; et iii) une étude morphologique effectuée sur les dépôts magmatiques et attestant d'une activité volcanique rapide (Waichel et al., 2012).

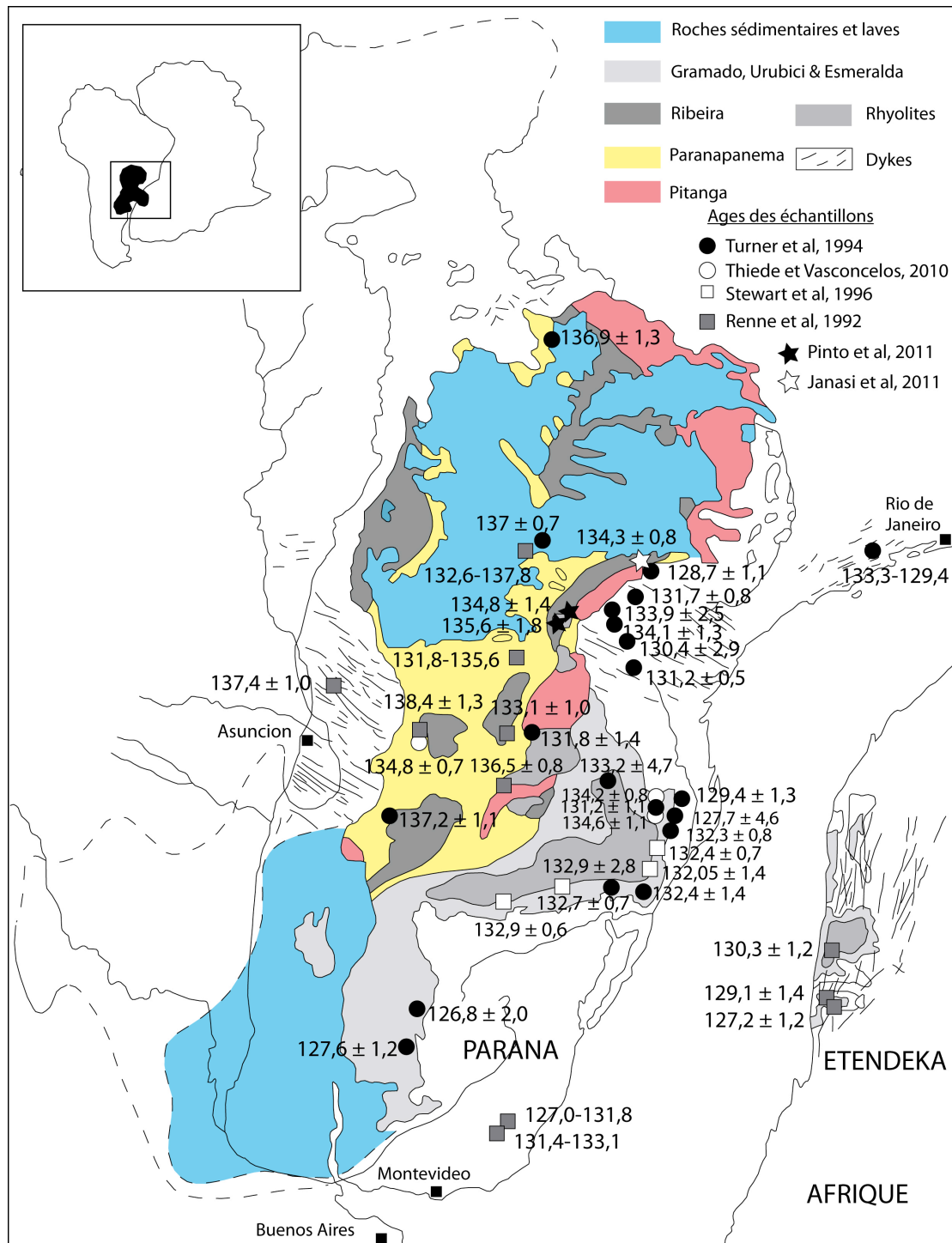


Figure 1-2 : Localisation et âges (A : Figure I-1) de la Province du Parana-Etendeka (modifié d'après Peate et al, 1992 ; Turner et al, 1994),

Ainsi, deux théories s'affrontent dans la littérature, quant à l'âge, la durée, et l'intensité de l'activité magmatique du Paraná. La première propose une activité relativement longue pour le Paraná, (≈ 10 Ma), et répartie en plusieurs phases (Turner et al., 1994 ; Stewart et al, 1996 ; Gibson et al., 2006). La seconde atteste d'une durée relativement courte de l'activité magmatique (1 à 2 Ma) (Renne et al., 1992 ; Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Pinto et al., 2011 ; Janasi et al., 2011).

Cependant certaines datations effectuées sur des échantillons dans les années 90 ont été ré-évaluées récemment (Thiede et Vasconcelos, 2010). Les nouveaux âges obtenus sur les mêmes échantillons montrent des différences importantes, atteignant 4 Ma pour certains échantillons (**Figure 1-2**). Afin d'expliquer cette différence, les auteurs ont mis en avant le progrès analytique effectué depuis les années 90. Ils insistent également sur les standards de calibrations qui sont régulièrement réévalués (standard « fish canyon sanidine ») (Thiede et Vasconcelos, 2010). En conclusion, depuis 2010 les dernières datations effectuées semblent aboutir à un consensus autour d'une activité rapide de l'ordre de 1 à 2 Ma avec un pulse de l'activité volcanique daté entre 133 et 135 Ma.

1.2.2.2. La province de l'Etendeka

La province de l'Etendeka est représentée (i) par les formations de Tafelberg et d'Awahab, qui sont constituées de laves mafiques et de quartz latite et (ii) par le complexe de Damaraland (Milner et al., 1995 ; Marsh et Milner, 2007). Ces affleurements se corrélaient parfaitement aux dacites et aux trachydacites du Paraná (Milner et al., 1995). Les datations $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ effectuées sur les formations de Tafelberg et d'Awahab attestent d'une éruption entre $127,2 \pm 1,2$ et $132,3 \pm 0,7$ Ma (Renne et al., 1996b ; Stewart et al., 1996 ; Kirstein et al., 2001) (**Figure 1-2**) (**Tableau 1-2**). Elles sont cohérentes avec les âges obtenus pour le complexe de Damaraland qui se développe un peu plus au sud (Milner et al., 1995), et dont les différents sous-complexes rapportent une activité entre $125,4 \pm 1,3$ et $133,3 \pm 1,4$ Ma (Watkins et al., 1994 ; Milner et al., 1995 ; Renne et al., 1996b ; Marzoli et al., 1999 ; Schmitt et al., 2000 ; Wigand et al., 2004) (**Tableau 1-2**). En conséquence les datations de cette province indiquent un âge légèrement plus jeune que celui de la province du Paraná. Turner et al. (1994) interprètent cette différence par la migration du pulse volcanique du nord-ouest vers le sud-est en relation avec l'ouverture de l'océan Atlantique Sud.

Province de l'Etendeka				
Matériel	Méthode	Âges (Ma)		Références
Plagioclase	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$131,9 \pm 0,5$ et $132,3 \pm 0,7$		Renne et al., 1996b
rhyolite/biotite	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$127,2 \pm 1,2$ et $131,3 \pm 1,3$		Stewart et al., 1996
Basalte/gabbro	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$128,1 \pm 0,8$ et $130,7 \pm 1,7$		Kirstein et al., 2001

Complexe volcanique du Damaraland				
Matériel	Sous complexe	Méthode	Âges (Ma)	Références
Biotite/amphibole/feldspaths	Brandberg	$^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	$135,2 \pm 1,5$ et $125,4 \pm 1,3$	Watkins et al., 1994
Biotite/amphibole/hornblende	Brandberg	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$130,5 \pm 0,7$ et $133 \pm 0,8$	Schmitt et al., 2000
Biotite/amphibole/feldspaths	Okenyenya	$^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	$128,2 \pm 1,3$ et $133,3 \pm 1,4$	Watkins et al., 1994
Roche totale	Okenyenya	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$128,6 \pm 1$ et $123,4 \pm 1,4$	Milner et al., 1995
Granite/granodiorite	Erongo	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$130,8 \pm 1$ et $133,3 \pm 1,1$	Wigand et al., 2004
Granite/granodiorite/rhyodacite	Erongo	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$130,3 \pm 1,4$ et $132,6 \pm 4,2$	Wigand et al., 2004
Roche totale	Messun	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$126,8 \pm 1,3$	Milner et al., 1995
Plagioclase/biotite	Messun	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$129,3 \pm 0,7$ et $132,1 \pm 1,2$	Renne et al., 1996b
Roche totale	Okorusu	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$126,6 \pm 7,3$	Milner et al., 1995
Roche totale	Okorusu	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$125,9 \pm 0,6$ et $130,2 \pm 0,6$	Milner et al., 1995
Roche totale	Paresis	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$136,7 \pm 0,8$ et $138,5 \pm 0,8$	Milner et al., 1995
Plagioclase	Kwanza	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$126,1 \pm 1,4$ et $131,9 \pm 1,6$	Marzoli et al., 1999
Plagioclase	Chapecco	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$131,9 \pm 0,4$ et $132 \pm 0,4$	Renne et al., 1996b

Tableau 1-2 : Synthèse des datations de la province de l'Etendeka et du complexe volcanique du Damaraland.

1.2.2.3. La province du Comei-Bunbury

L'activité du plume mantellique des Kerguelen qui débute au Crétacé inférieur joue un rôle majeur dans la dislocation du sud du Gondwana avec la séparation dans un premier temps de l'Inde puis plus tardivement de l'Australie par rapport à l'Antarctique. Ainsi au début du Crétacé, une province volcanique ignée (LIP) se met en place en relation avec cet épisode, il s'agit de la province du Comei-Bunbury (Frey et al., 1996 ; Ingle et al., 2004 ; Zhu et al., 2007, 2008a, 2008b) (**Figure 1-1**).

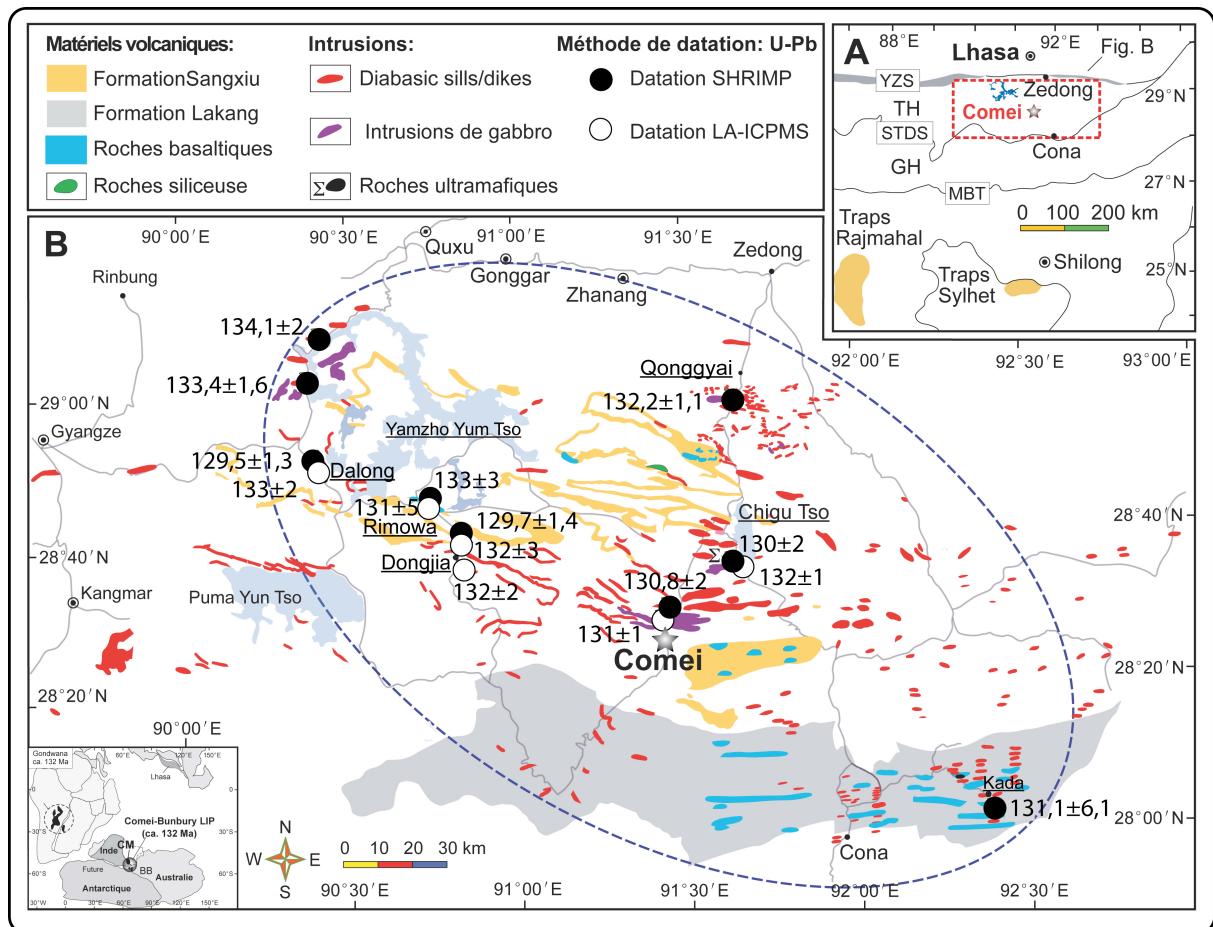


Figure 1-3 : Datation et localisation (B : Figure 1-1) de la province du Comei (modifié d'après Zhu et al, 2009).

La province du Comei, localisée en Inde et dans la partie sud-est du Tibet, s'étend sur environ 40 000 km² et se compose de laves basaltiques, de roches siliceuses ultramafiques, de dykes et de silts formant les formations de Saugxiu et Lakang (Wan et al., 2005 ; Zhu et al., 2008a). Les âges obtenus par la technique U/Pb sur zircons varient de 129,5±1,3 à 134,1±2 Ma (Zhu et al., 2009) ce qui atteste d'une activité volcanique, inférieure à 5 Ma (Zhu et al., 2007, 2009). (**Figure 1-3**). La province du Bunbury, située au nord-ouest de l'Australie, occupe un volume inférieur à 0,1×10⁶ km³ (Frey et al., 1996). Les âges ⁴⁰Ar/³⁹Ar obtenus sur cette province oscillent entre 132±0,3 Ma (Coffin et al., 2002) et

123,1±0,9 (Frey et al., 1996), ce qui est en adéquation avec les âges obtenus sur la province du Comei (Tableau 1-3).

Province du Comei-Bunbury				
Matériel	Province	Méthode	Âges (Ma)	Références
Basalte	Bunbury	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	123,1±0,9 et 130,6±2,1	Frey et al., 1996
Basalte	Bunbury	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	132,2±0,3	Coffin et al., 2002
Dike/pyroxenite/gabbro	Comei	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	129,5±1,3 et 134,1±2	Zhu et al., 2009

Tableau 1-3 : Synthèse des datations de la province du Comei-Bunbury.

Deux grandes provinces magmatiques se mettent en place au début du Crétacé inférieur : la province du Paraná-Etendeka et la province du Comei-Bunbury. Ces provinces sont issues de la dislocation de la Pangée avec la séparation de l'Afrique et de l'Amérique du Sud d'un côté et de l'Inde avec le bloc Australie/Antarctique de l'autre. Les dernières datations radiométriques montrent que la province du Paraná se met en place entre 133,7 et 135,6 Ma, c'est à dire sur une brève période de temps (1 à 2 Ma), tandis que les provinces de l'Etendeka et du Comei-Bunbury seraient plus jeunes, avec une activité comprise entre 134 et 123 Ma et phase paroxysmale se produisant entre 134 et 132 Ma (Renne et al., 1992 ; Turner et al., 1994 ; Stewart et al., 1996 ; Coffin et al., 2002 ; Zhu et al., 2009 ; Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Pinto et al., 2011 ; Janasi et al., 2011).

1.2.3. Variations du niveau marin et circulation océanique

La courbe des variations eustatiques correspond à l'emboîtement complexe de cinq ordres de variations dont les périodicités s'étalent de la centaine de millions d'années (Ma) à la dizaine de milliers d'années (ka). Au début du Crétacé inférieur, la création de plancher océanique jeune, chaud et peu dense lié à la fragmentation de la Pangée provoque la remontée des fonds océaniques et l'élévation globale du niveau de la mer (Skelton, 2003). Des hauts niveaux marins sont atteints pendant le Cénomaniens–Turonien (Crétacé moyen) définissant ainsi une séquence (cycle de 1^{er} ordre), d'origine tectonique, liée à la formation/fragmentation des supercontinents responsable de la modification du volume des bassins océaniques. Les variations d'intensité de l'expansion océanique associée à la fragmentation de la Pangée, engendrent elles aussi des variations importantes du niveau marin (Arnaud-Vanneau et al., 1982 ; Rey, 1982 ; Rawson et Riley, 1982 ; Longaria, 1984 ; Harris et al., 1984a, 1984b ; Kaufmann, 1977, 1984 ; Flexer et al., 1986 ; Scott et al., 1988 ; Ruffell, 1991 ; Sahagian et al., 1996), dont les séquences sont imputables à des cycles de deuxième ordre, et ont une origine tectono-eustatique. Ces cycles s'organisent en faciès transgressifs-régressifs de 10 à 100 Ma de périodicité (Jacquin et al., 1994). Une limite de séquence régressive de second ordre est enregistrée au

Berriasien supérieur (**Figure 1-4**). Ainsi un cortège transgressif de 2^{ème} ordre est enregistré du Berriasien supérieur jusqu'au Turonien inférieur (Jacquin et al., 1994).

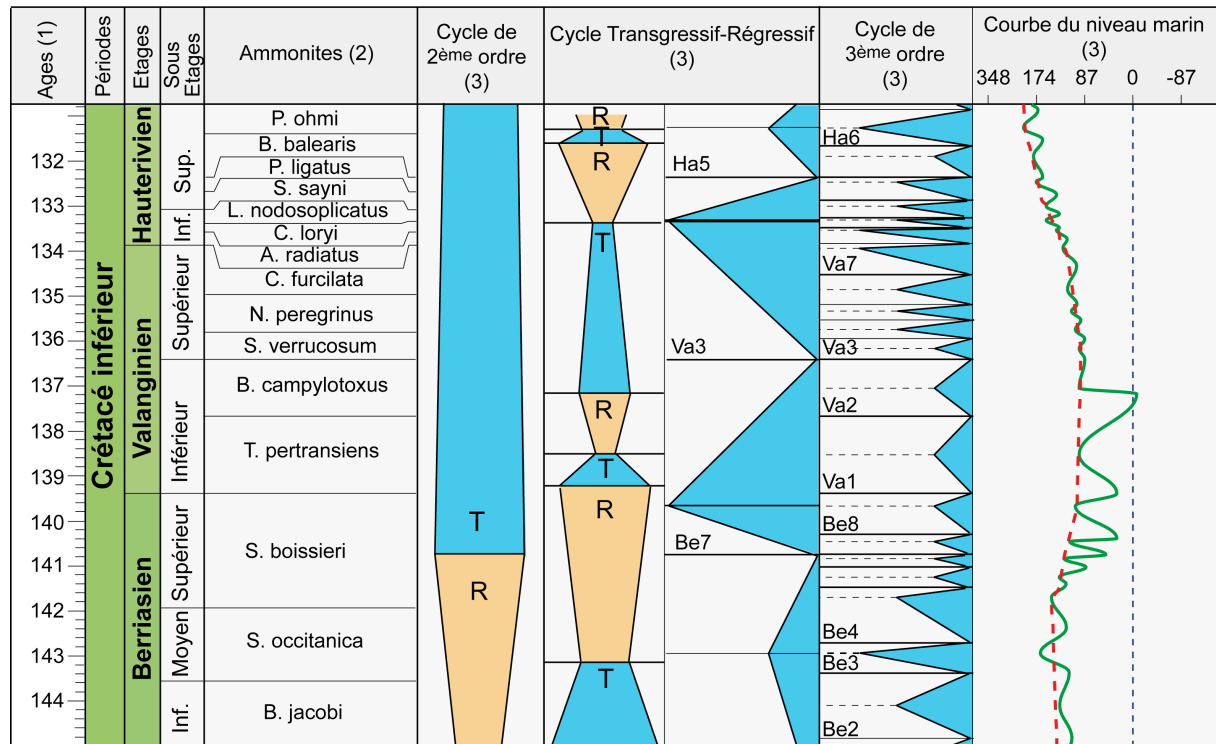


Figure 1-4 : Variations du niveau marin au cours du Crétacé inférieur (modifié d'après Time Scale Creator).

Sur cette figure sont représentés les cycles transgressifs-régressifs de deuxième et troisième ordre (d'après Hardenbol et al., 1998). (1) Gradstein et al. (2012), (2) Reboulet et al. (2006), and (3) Hardenbol et al. (1998).

A la séquence transgressive de 2^{ème} ordre se superposent des séquences de 3^{ème} ordre de périodicité inférieure à 3 Ma et dont l'origine serait attribuée à un contrôle tectono-eustatique (Harrison, 1990 ; Kasting et Holm, 1992). Sept séquences stratigraphiques assimilées à des séquences de 3^{ème} ordre sont reconnues durant le Valanginien (Haq et al., 1987 ; Hardenbol et al., 1998) (**Figure 1-4**). L'emboîtement des cycles de 2^{ème} et de 3^{ème} ordre engendre la mise en place d'une séquence marquée par un cycle régressif, attestant d'une importante régression marine dans les zones à ammonites *T. pertransiens* à *B. campylotoxus* (sensus Reboulet et al., 2006), au cours du Valanginien inférieur (Hardenbol et al., 1998) (**Figure 1-4**). Ce bas niveau marin correspond au plus bas niveau enregistré pour la période Jurassique supérieur-Crétacé (Haq et al., 1987). Cette période est marquée en Angleterre (Yorkshire), en Mer du Nord, au Canada ou bien au Mexique par des hiatus majeurs dans la sédimentation (Ruffell, 1991 ; Haggart, 1996 ; Mutterlose et Kessels, 2000 ; Mancini et Puckett, 2002). Par la suite, un long cortège transgressif se met en place jusqu'à l'Hauterivien inférieur avec la mise en place d'un haut niveau marin relatif durant tout le Valanginien supérieur (Hardenbol et al., 1998). Il se caractérise par l'envolement généralisé des plates-formes carbonatées du domaine nord-ouest téthysien et par le dépôt d'une importante passée marneuse dans les

environnements hémipélagiques (Cotillon et al., 1980 ; Föllmi et al., 1994 ; Bosellini et Morsilli, 1997). Enfin, cet épisode transgressif ouvre des voies de communications entre les domaines téthysiens et boréaux entraînant des échanges fauniques et floristiques entre ces deux domaines (Kessels et Mutterlose, 2000 ; Melinte et Mutterlose, 2001 ; Mutterlose et al., 2003 ; Kessels et al., 2006).

Au Crétacé inférieur, la circulation océanique est largement influencée par la distribution des continents en relation avec la dislocation de la Pangée. Dans l'océan Pacifique la circulation océanique est représentée par deux importantes gyres, réparties dans les deux hémisphères, selon une configuration proche de l'actuelle. A l'opposé l'océan Atlantique, encore primitif, est représenté par des bassins peu profonds, isolés et sur-salés comme la mer de Weddell au nord-ouest de l'Antarctique (**Figure 1-5**). La circulation océanique dans le domaine téthysien est dominée par un courant de surface : le courant circum-téthysien (TCC), circulant d'est en ouest (**Figure 1-5**) et alimentant les eaux intermédiaires de l'océan Pacifique en eaux chaudes et hyper-salées via le proto-golfe du Mexique (Frakes, 1979 ; Lloyd, 1982 ; Roth, 1984 ; Stille et al., 1996 ; Van de Schootbrugge, 2001 ; Pucéat et al., 2005).

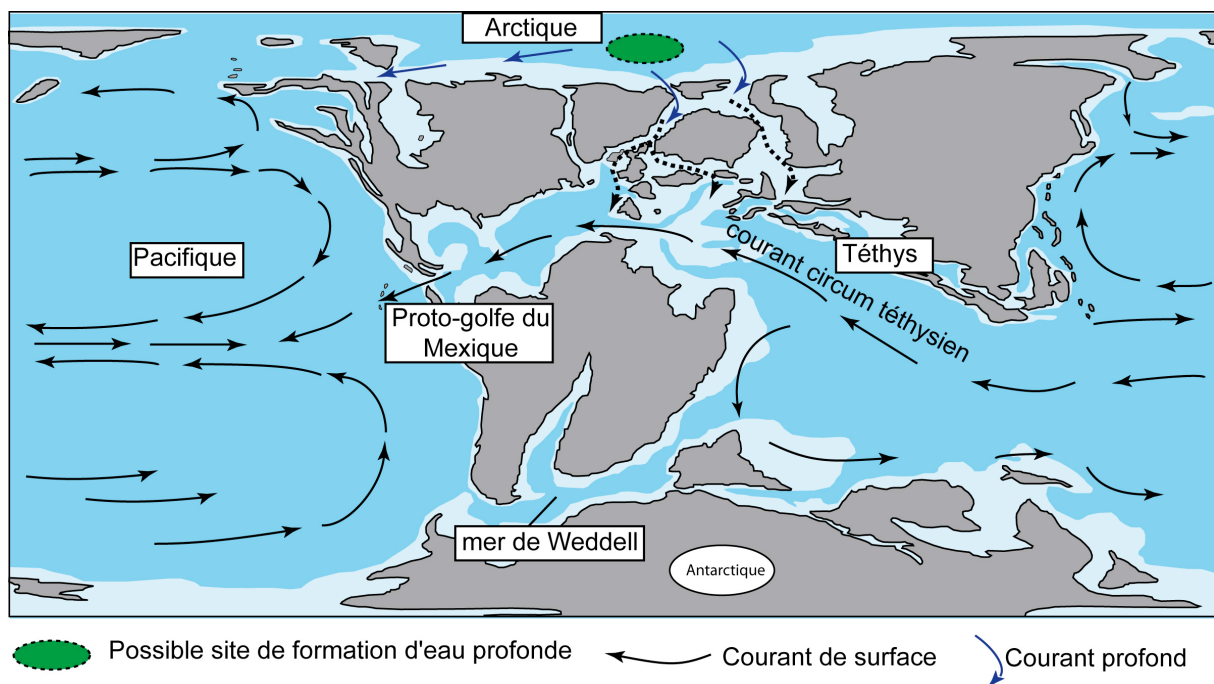


Figure 1-5 : Carte synthétique de la circulation océanique au Crétacé inférieur (modifié d'après Pucéat et al., 2005 ; ; carte d'après Blakey, 2006 ; paléocourant de surface d'après Frakes, 1979 ; Lloyd, 1982 ; Roth, 1984 ; Frakes, 1979).

Enfin l'Arctique semble jouer un rôle important dans la paléocéanographie du Crétacé inférieur (Hay et al., 1998). Les eaux polaires froides et relativement peu salées de l'Arctique semblent être un site potentiel de formation d'eau profonde (Hay et al., 1998). Le fort taux d'endémisme

enregistré au début du Crétacé inférieur (Berriasien–Valanginien inférieur) attesterait de communications généralement faibles entre les eaux polaires et les eaux téthysiennes durant cette période (Mutterlose, 1992a ; Melinte et Mutterlose, 2001 ; Mutterlose et al., 2003). Toutefois, il semblerait que le régime transgressif qui se met en place au cours du Valanginien supérieur–Hauterivien favorise les échanges entre le domaine téthysien et le domaine boréal et permette l'entrée sporadique d'eaux froides polaires dans la Téthys (Mutterlose et al., 2003 ; Kessels et al., 2006).

Le Crétacé inférieur est marqué par d'importantes variations eustatiques. Une régression eustatique majeure est enregistrée au cours du Valanginien inférieur dans les zones à ammonite *T. pertransiens* à *B. campylotoxus*. Cet épisode est suivi par un système transgressif et un haut niveau marin relatif du Valanginien supérieur à l'Hauterivien inférieur. La circulation océanique au Crétacé inférieur est largement dominée par un courant de surface chaud et salée : le courant circum téthysien, qui circule d'est en ouest. Des connexions sont ponctuellement établies entre avec les domaines arctique et téthysien, ce qui permet l'entrée sporadique de masse d'eaux froides dans la Téthys.

1.3. Contexte paléoenvironnemental

1.3.1. Le cycle du carbone

1.3.1.1. Niveau de CO_2 atmosphérique (pCO_2)

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz à effet de serre impliqué dans les changements climatiques passés. Selon les différents modèles numériques, la concentration en CO_2 du Crétacé inférieur varierait très largement et serait comprise entre 237 et 2700 ppm (Berner, 1994 ; Ekart et al., 1999 ; Tajika, 1999 ; Berner et Kothavala, 2001 ; Chen et al., 2001 ; Retallack, 2001 ; Royer et al., 2001 ; Wallman, 2001 ; Robinson et al., 2002 ; Bergman et al., 2004 ; Heimhofer et al., 2004 ; Haworth et al., 2005 ; Sun et al., 2007 ; Retallack, 2009 ; Huang et al., 2012) (**Figure 1-6**). Cependant, la majorité des modèles numériques s'accordent à estimer une concentration de CO_2 atmosphérique comprise entre 400 et 1600 ppm (Wallman, 2001 ; Bergman et al., 2004 ; Heimhofer et al., 2004 ; Haworth et al., 2005 ; Sun et al., 2007) (**Figure 1-6**). Ainsi, en considérant une valeur de 300 ppm comme représentant la concentration de CO_2 actuelle (valeur de l'aire préindustrielle), la pCO_2 au Crétacé inférieur serait entre 1,5 et 5 fois supérieure à la pCO_2 actuelle (rapport RCO_2 sur la **Figure 1-6**). Dans le scénario des fortes concentrations en dioxyde carbone, un climat à effet de serre stable de type « greenhouse » (à effet de serre) régnerait à l'échelle du globe. Au Crétacé inférieur de telles concentrations en pCO_2 peuvent être attribuées à un dégazage accru de CO_2 dans le réservoir atmosphérique dû à un rapide taux d'accrétion des rides océaniques, un métamorphisme important des

carbonates dans les zones de subduction, et/ou à une intense activité volcanique (Berner et al., 1983 ; Kasting, 1984 ; Lasaga et al., 1985 ; Caldeira et Rampino, 1991 ; Tajika, 1999 ; Jones et Jenkyns, 2001).

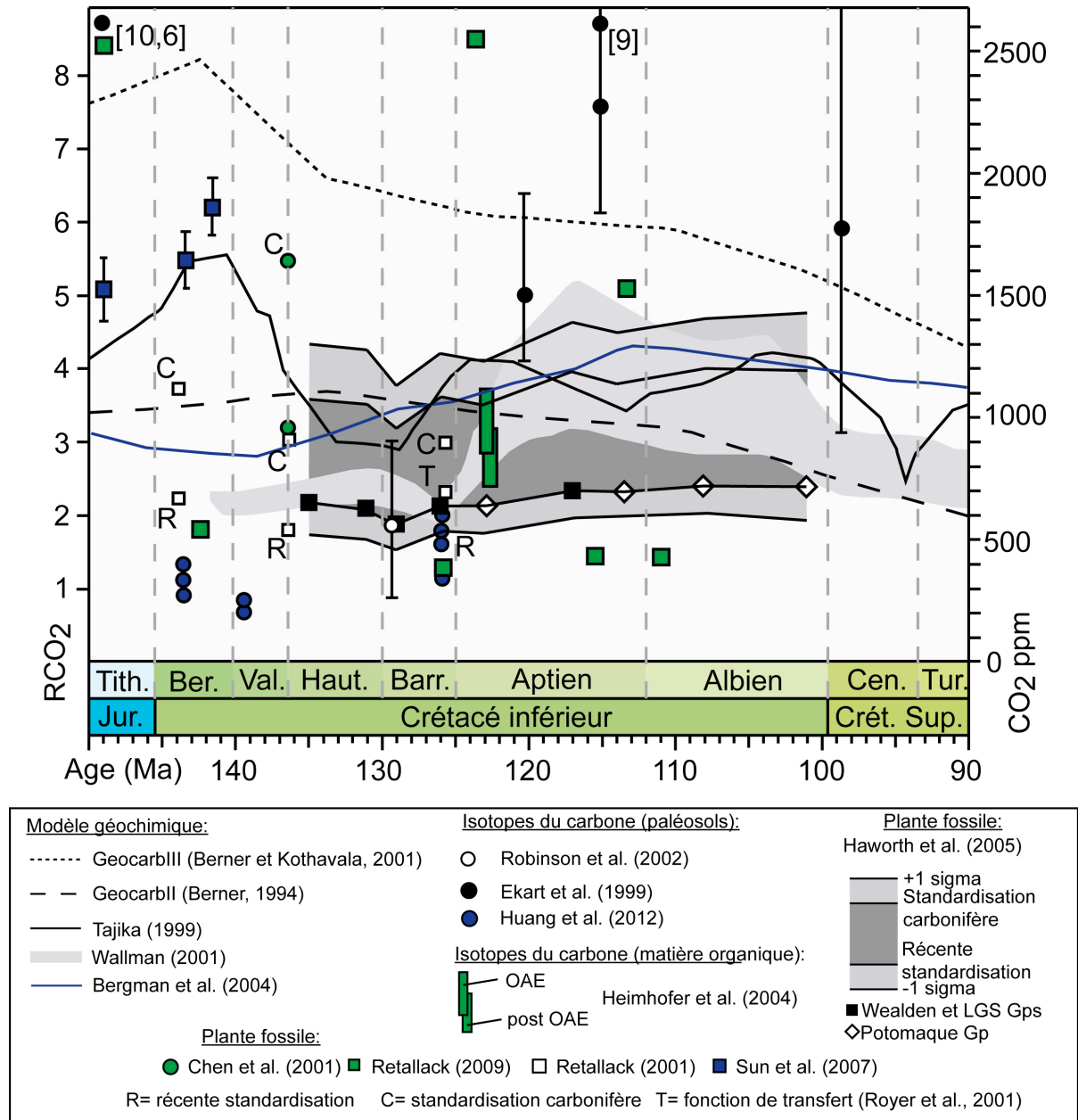


Figure 1-6 : Estimation de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone (CO_2) au Crétacé inférieur, à partir de différents modèles (partiellement modifié d'après Huang et al., 2012). Les données sont reportées à partir de l'échelle des temps géologiques de Gradstein et al. (2004).

Pendant le Valanginien, et selon les modèles numériques, le niveau de CO_2 atmosphérique varierait entre 237 et 2300 ppm (Berner, 1994 ; Tajika, 1999 ; Berner et Kothavala, 2001 ; Wallman, 2001 ; Bergman et al., 2004 ; Huang et al., 2012) (**Figure 1-6**). Certains modèles attestent d'une stabilité de la $p\text{CO}_2$ sur cet intervalle de temps (Berner, 1994 ; Wallman, 2001 ; Bergman et al.,

2004) ; d'autres suggèrent une diminution de la $p\text{CO}_2$ (Tajika, 1999 ; Berner et Kothavala, 2001) (**Figure 1-6**). Cette dernière hypothèse a été vérifiée par le signal en $\delta^{13}\text{C}$ de plantes terrestres qui montrerait un changement du fractionnement isotopique au cours de la photosynthèse qui serait imputable à une diminution de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique au cours du Valanginien supérieur (Gröcke et al., 2005). Par ailleurs, des analyses de $\delta^{13}\text{C}$ effectuées dans des paléosols, indiqueraient une diminution significative de la $p\text{CO}_2$ du Berriasien jusqu'au Valanginien inférieur (Huang et al., 2012), passant d'une valeur moyenne de 360 ppm durant le Berriasien à 241 ppm pendant le Valanginien inférieur (**Figure 1-6**). Ces faibles concentrations de $p\text{CO}_2$, similaire aux $p\text{CO}_2$ actuelles (1 RCO₂) (**Figure 1-6**), suggéreraient que le Crétacé inférieur ne serait pas marqué par un climat à effet de serre constant (Huang et al., 2012).

La majorité des modèles estiment une concentration de $p\text{CO}_2$ atmosphérique comprise entre 400 et 1600 ppm pour le Crétacé inférieur. Ces concentrations représentent des valeurs 1,5 à 5 fois supérieures aux valeurs actuelles (valeur préindustrielle). De telles concentrations atmosphériques semblent attester d'un climat chaud et stable de type greenhouse. Cependant, durant le Valanginien les modèles semblent attester de variations importantes de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Celle ci indique une diminution de $p\text{CO}_2$ atmosphérique depuis le Berriasien jusqu'au Valanginien supérieur. Les dernières concentrations estimées à 241 ppm pour le Valanginien inférieur remettraient en cause l'hypothèse d'un climat chaud et stable durant le Crétacé inférieur, et plus particulièrement durant le Valanginien.

1.3.2.2. Excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$

Les archives sédimentaires du Crétacé enregistrent des fluctuations importantes du signal en $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}}$ et du signal en $\delta^{13}\text{C}_{\text{organique}}$ (**Figure 1-7**). Trois principales excursions positives sont enregistrées au cours de cette période : au Valanginien, à l'Aptien inférieur et à la transition Cénomaniens–Turonien (**Figure 1-7**).

Au Valanginien, les archives sédimentaires enregistrent à la transition Valanginien inférieur–Valanginien supérieur (zones à ammonites *Biassalense campylotoxus*–*Saynoceras verrucosum* sensus Reboulet et al., 2006) une excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$ (shift isotopique) d'une amplitude de 1,5 à 2‰ (Lini et al., 1992 ; Föllmi et al., 1994 ; Erba et al., 2004). Cette excursion isotopique aussi appelée événement ou épisode « Weissert » (Weissert, 1989 ; Erba et al., 2004 ; Föllmi, 2012) (**Figure 1-7**) a été enregistrée dans tous les environnements : (i) dans des séries continentales (Gröcke et al., 2003, 2005 ; Nunn et al., 2010) ; (ii) dans des dépôts marins, sur fraction organique (Wortmann et Weissert, 2000), ou sur fraction carbonatée (dans les assemblages fossiles monospécifiques ou monogénériques :

huîtres, bélemnites ; McArthur et al., 2007 ; Aguirre-Urreta et al., 2008 ; Nunn et al., 2010 ; ou sur la fraction carbonatée totale du sédiment ; Lini et al., 1992 ; Föllmi et al., 1994 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Amodio et al., 2008 ; Bonin et al., 2012) ; et (iii) en domaine néritique ou pélagique.

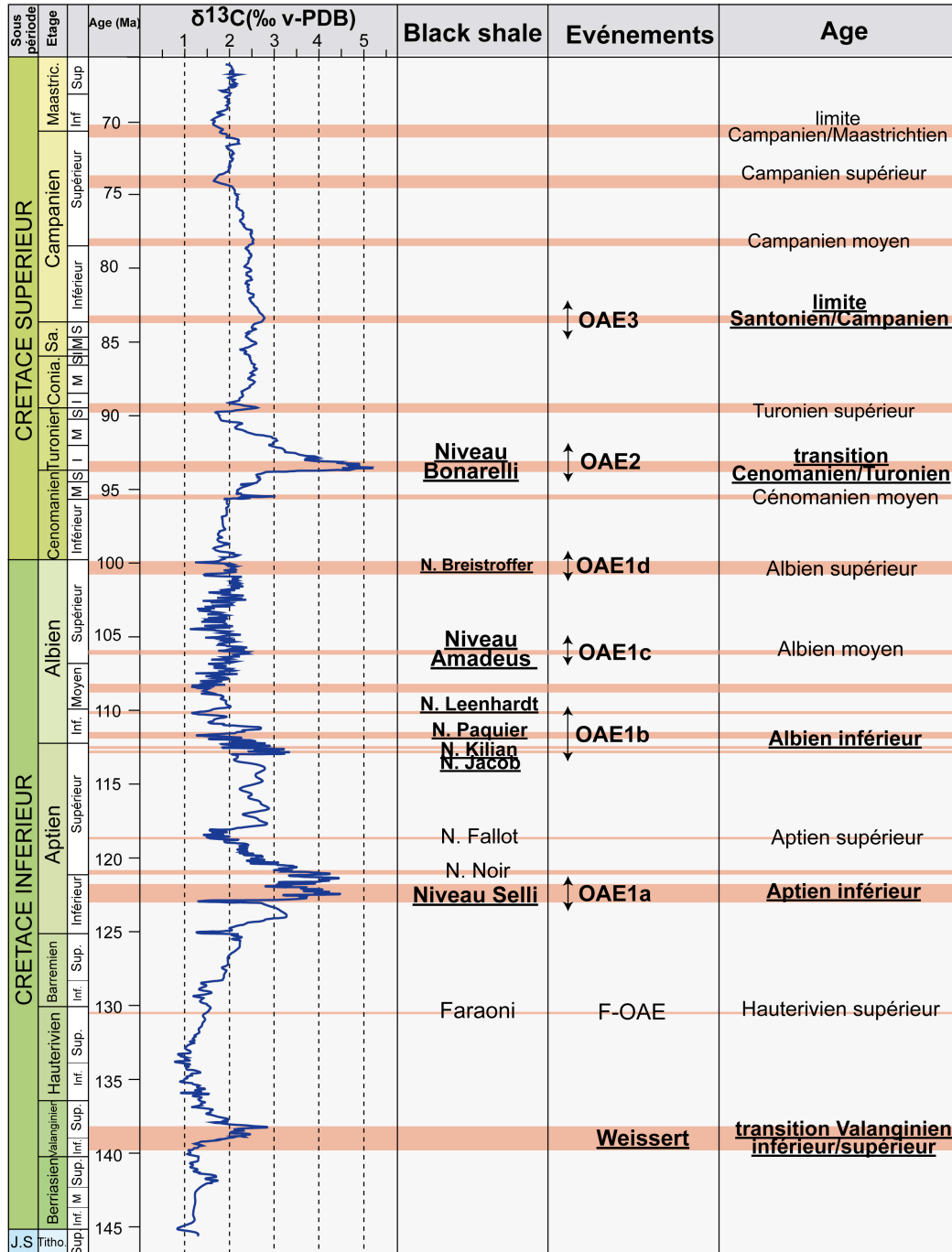


Figure 1-7 : Courbe synthétique des isotopes du carbone pour la période du Crétacé (Mésozoïque) (compilation de données d'après Föllmi et al., 2006 ; Jarvis et al., 2006 ; Gale et al., 2011 ; Thibault et al., 2012).

Par ailleurs ce shift isotopique a été mis en évidence sur une quarantaine de sites localisés à toutes les latitudes, aussi bien dans l'hémisphère Nord que dans l'hémisphère Sud, ce qui traduit sa dimension globale (Figure 1-8).

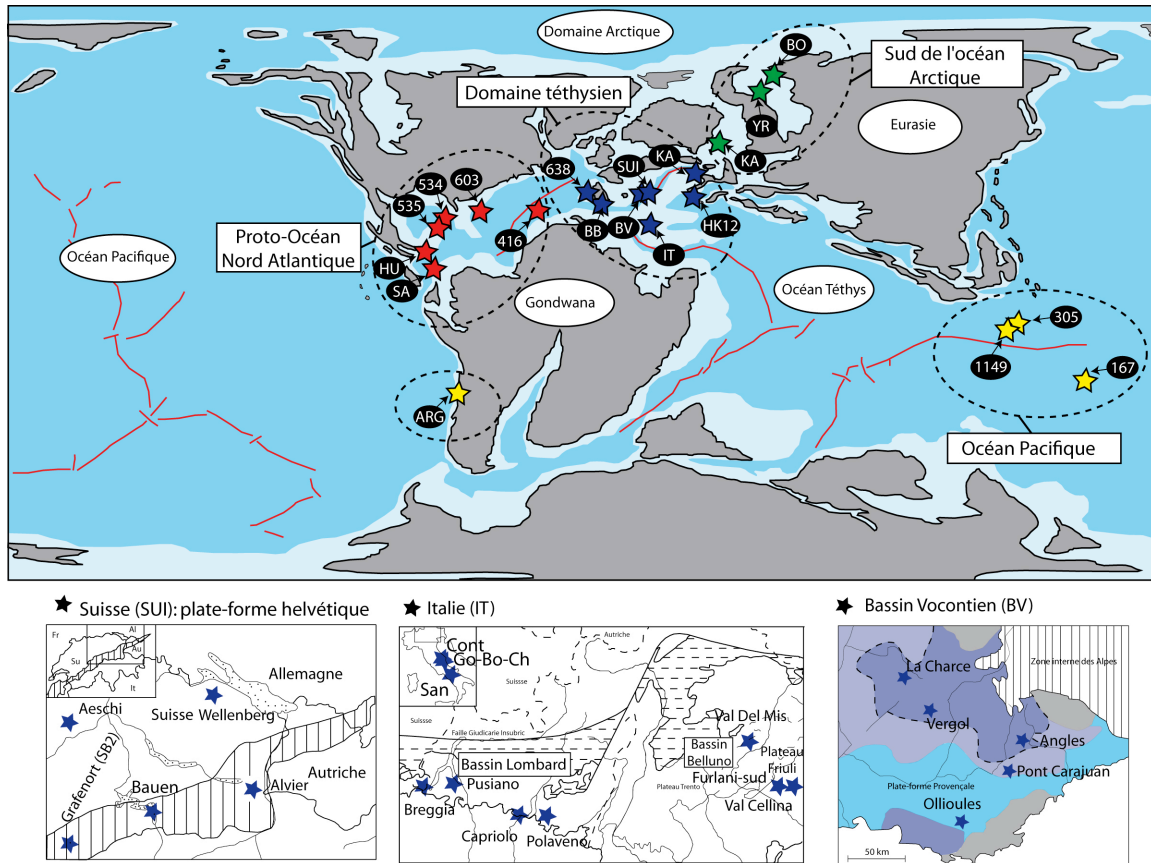


Figure 1-8 : Carte synthétique des coupes enregistrant l'excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$ du Valanginien (Carte modifié d'après Blakey, 2006 ; excursion positive localisée d'après les études de : Copplen et Schlanger, 1973 ; Douglas et Savin, 1973 ; Cotillon et Rio, 1984 ; Patton et al, 1984 ; Weissert et al., 1985 ; Weissert, 1989 ; Weissert et Lini, 1991 ; Lini et al., 1992 ; Channell et al., 1993 ; Föllmi et al., 1994 ; Lini, 1994 ; Kuhn, 1996 ; Hennig et al., 1999 ; Van de Schootbrugge et al., 2000 ; Wortmann et Weissert, 2000 ; Adate et al., 2001 ; Bersezio et al., 2002 ; Bartolini, 2003 ; Hennig, 2003 ; Gröcke et al, 2003 ; Erba et al., 2004 ; Price et Mutterlose, 2004 ; Weissert et Erba, 2004 ; Gröcke et al., 2005 ; Kuhn et al., 2005 ; Kessels et al., 2006 ; Sprovieri et al., 2006 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; McArthur et al., 2007 ; Aguirre-Urreta et al., 2008 ; Amodio et al, 2008 ; Fozy et al., 2010 ; Nunn et al., 2010 ; Gréselle et al, 2011 ; Bonin et al., 2012 ; Kujau et al., 2012).

Dans le détail, l'Episode Weissert a été mis en évidence dans le domaine téthysien (25-35°N) (étoile violette, **Figure 1-8**) et plus particulièrement, dans les bassins Vocontien (SE de la France) (Hennig et al., 1999 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Gréselle et al., 2011 ; Kujau et al., 2012), Bétique (Espagne) (Kuhn, 1996), d'Ombria Marche (Italie) (Weissert et Channell, 1989 ; Lini et al., 1992 ; Channell et al., 1993 ; Lini, 1994 ; Sprovieri et al., 2006), Lombard (Italie) (Lini et al., 1992 ; Bersezio et al., 2002), Belluno (Italie) (Channell et al., 1993), Pannonien (Hongrie) (Fozy et al., 2010), des Carpathes (Pologne) (Kuhn, 1996) ainsi que dans les plates-formes helvétique et provençale (Föllmi et al., 1994 ; Kuhn, 1996 ; Hennig, 2003 ; Bonin et al., 2012) et au niveau du site ODP 638 (Marge de la Galice) (Kessels et al., 2006).

Le shift isotopique a également été mis en évidence dans le domaine du proto-océan Nord Atlantique (15-20°N) (étoile rouge, **Figure 1-8**) et plus particulièrement dans le bassin Sierra Madre (N-E du Mexique) (Adatte et al., 2001) ainsi que dans les sites DSDP 416, 534, 535 et 603 (Robaston et Bliefnick, 1983 ; Cotillon et Rio, 1984 ; Patton et al., 1984 ; Worthmann et Weissert, 2000 ; Bornemann et Mutterlose, 2008).

Par ailleurs il a été enregistré aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord, dans le domaine Sud de l'océan Arctique (40-65°N) (étoile verte, **Figure 1-8**) dans la région du Criméen (Ukraine) (Gröcke et al., 2003, 2005), ainsi que dans la région subarctique de l'Oural (Russie, Sibérie) (Price and Mutterlose, 2004 ; Nunn et al., 2010).

Enfin l'excursion isotopique a été mise en évidence aux moyennes latitudes de l'hémisphère sud dans l'océan Pacifique (15-35°S) (étoile jaune, **Figure 1-8**) dans le bassin Neuquén (Argentine) (Aguirre-Urreta et al., 2008) et au niveau des sites DSDP 167 et 305/306 et ODP 1149 (Copplen et Schlanger, 1973 ; Douglas et Savin, 1973 ; Bartolini, 2003 ; Erba et al., 2004). La **Figure 1-9** illustre quelques unes de ces excursions isotopiques ainsi que leur amplitude pour les différents domaines exposés en **Figure 1-8**.

Au Valanginien une excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$ (d'une amplitude comprise entre 1,5 et 2‰), appelée Episode Weissert, a été enregistrée dans tous les environnements (continentaux et marins) et à toutes les latitudes, traduisant une perturbation globale du cycle du carbone. Cette excursion isotopique offre un excellent repère stratigraphique pour le Valanginien.

1.3.2.3. Production organique et teneur en C_{org} dans les sédiments

Au Crétacé, les shifts positifs en $\delta^{13}\text{C}$ obtenus sur roche totale sont souvent contemporains de dépôts globaux riches en matière organique (appelés « black shales »), exprimant un taux d'enfouissement élevé en matière organique marine, sous des conditions anoxiques (Schlanger et Jenkyns, 1976 ; Jenkyns, 1980 ; Coccioni et al., 1989 ; Arthur et al., 1990 ; Jenkyns, 2010). Ces dépôts de matière organiques séquestrent préférentiellement le ^{12}C dans les réservoirs sédimentaires. Ils sont responsables des excursions isotopiques positives en $\delta^{13}\text{C}$, qui traduisent une augmentation relative des proportions en ^{13}C par rapport au ^{12}C dans le réservoir océanique. C'est notamment le cas à l'Aptien (113,0±0,4 à 126,3±0,4 Ma ; Gradstein et al., 2012) et au Cénomaniens–Turonien (89,8±0,3 à 100,5±0,4 Ma ; Gradstein et al., 2012), où les shifts positifs en $\delta^{13}\text{C}$ sont respectivement associés à des dépôts riches en matière organique traduisant des événements anoxiques (« Oceanic Anoxic Event » : OAE) appelés respectivement OAE1a et OAE2 (Schlanger et Cita, 1982 ; Schlanger et al., 1987 ; Baudin et al., 1998 ; Kuypers et al., 2002 ; Pancost et al., 2004) (**Figure 1-7**).

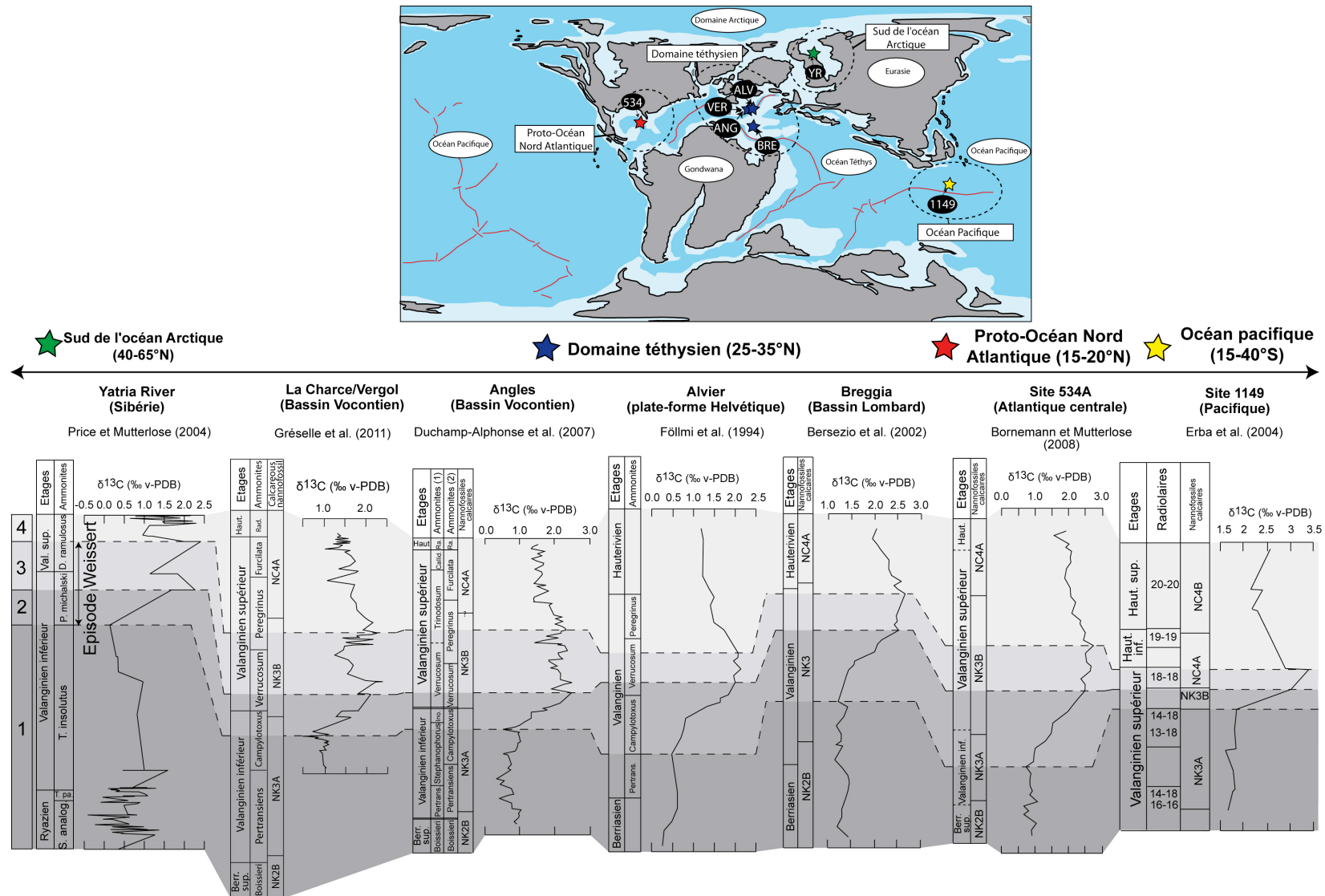


Figure 1-9 : Comparaison de shifts positifs en $\delta^{13}\text{C}$ enregistrés à différentes latitudes (modifié d'après Föllmi et al., 1994 ; Bersezio et al., 2002 ; Erba et al., 2004 ; Price and Mutterlose, 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Bornemann et Mutterlose, 2008 ; Gréselle et al., 2011)

Au Valanginien des niveaux riches en carbone organique (% TOC : « Total Organic Carbon ») ont été répertoriés en différents points du globe (**Figure 1-10**) :

- (i) au Valanginien inférieur : dans les sites DSDP 534 et 603 du proto-océan Nord Atlantique (Bornemann et Mutterlose, 2008) ; dans le bassin Vocontien avec le niveau Barrande (coupe de Vergol, TOC= 2-4%, zone à *B. campylotoxus* ; Reboulet et al., 2003); et dans le Golfe du Mexique (zone à nannofossiles NK-3A, Adatte et al., 2001) (**Figure 1-10**).
- (ii) au Valanginien supérieur : dans l'océan Pacifique (sites ODP 1213, 1149, TOC=1-4,6% ; Bralower et al., 2002) ; dans le bassin Lombard (coupe de Polaveno, TOC = 1-1,5% ; coupe de Breggia, TOC = 0,9-1,5% ; Bralower et al., 2002), au Spizberg dans le domaine sud de l'océan Arctique (Groenland) (TOC= 2% ; Reolid et al., 2012) ainsi que dans la mer de Weddell (TOC= 3,6-17,6% ; O'Connell, 1990) (**Figure 1-10**).

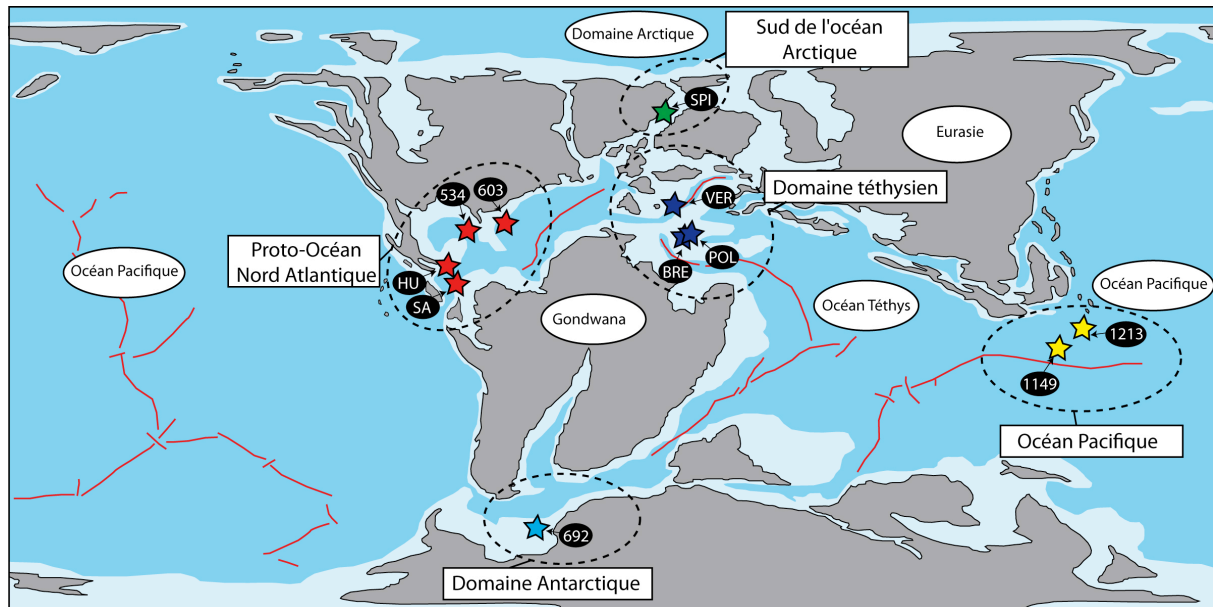


Figure 1-10 : Localisation des sites marqués par des niveaux enrichies en carbone organique (carte paléogéographique modifiée d'après Blakey, 2006).

Cependant, les dépôts riches en matière organique recensés pour le Valanginien ne sont pas particulièrement contemporains du shift positif en $\delta^{13}\text{C}$ et ont une répartition très limitée (**Figure 1-10**). Par ailleurs, les analyses par pyrolyse Rock-Eval, effectuées sur la matière organique préservée sur les sites ODP et DSDP de l'océan Atlantique, du domaine vocontien et du domaine boréal, montrent que la matière organique possède une signature mixte marine et terrestre, avec une composante terrestre non négligeable (Claypool et Baysinger, 1980 ; Robertson et Bliefnick, 1983 ; Cotillon et Rio, 1984 ; Renard, 1986 ; Westermann et al., 2010 ; Kujau et al., 2012). L'étude des éléments traces tributaires des conditions redox à l'interface eau-sédiments et dans la partie superficielle des sédiments (U, V, Co, As et Mo), (Calvert et Pedersen, 1993 ; Böning et al., 2004 ; Brumsack, 2006) sur des coupes du Nord-Ouest téthysien (Capriolo, Breggia, Alvier, Malleval)

attestent par ailleurs de l'absence de conditions anoxiques pendant le shift positif en $\delta^{13}\text{C}$ (Westermann et al., 2010). Enfin, le calcul du taux d'accumulation de C_{org} sur la rive Shastky, pendant le shift en $\delta^{13}\text{C}$ du Valanginien, a été estimé entre 94 et 124 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{ka}$ (Westermann et al., 2010), ce qui est bien inférieur au taux d'accumulation en C_{org} estimé entre 2000 et 3000 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{ka}$, pendant l'épisode anoxique du Cénomani-Turonien (Mort et al., 2007).

Ainsi, à l'opposé des deux autres grandes excursions positives en $\delta^{13}\text{C}$ du Crétacé associées respectivement aux événements anoxiques OAE1a (Aptien inférieur) et OAE2 (transition Cénomani-Turonien) (**Figure 1-7**), le shift du $\delta^{13}\text{C}$ du Valanginien est caractérisé par (i) une absence de dépôts océaniques riches en matière organique à l'échelle du globe, et (ii) une absence de conditions anoxiques marines à l'interface eau-sédiment. Ces caractéristiques font du Valanginien, une période particulière, au cours de laquelle les processus biogéochimiques à l'origine du shift isotopique ne peuvent être expliqués par des dépôts riches en matière organique marine. Au Crétacé inférieur, le taux d'enfouissement du C_{org} dans les sédiments continentaux fait parti des plus important de l'histoire géologique au même titre par exemple que le Carbonifère (**Figure 1-11**).

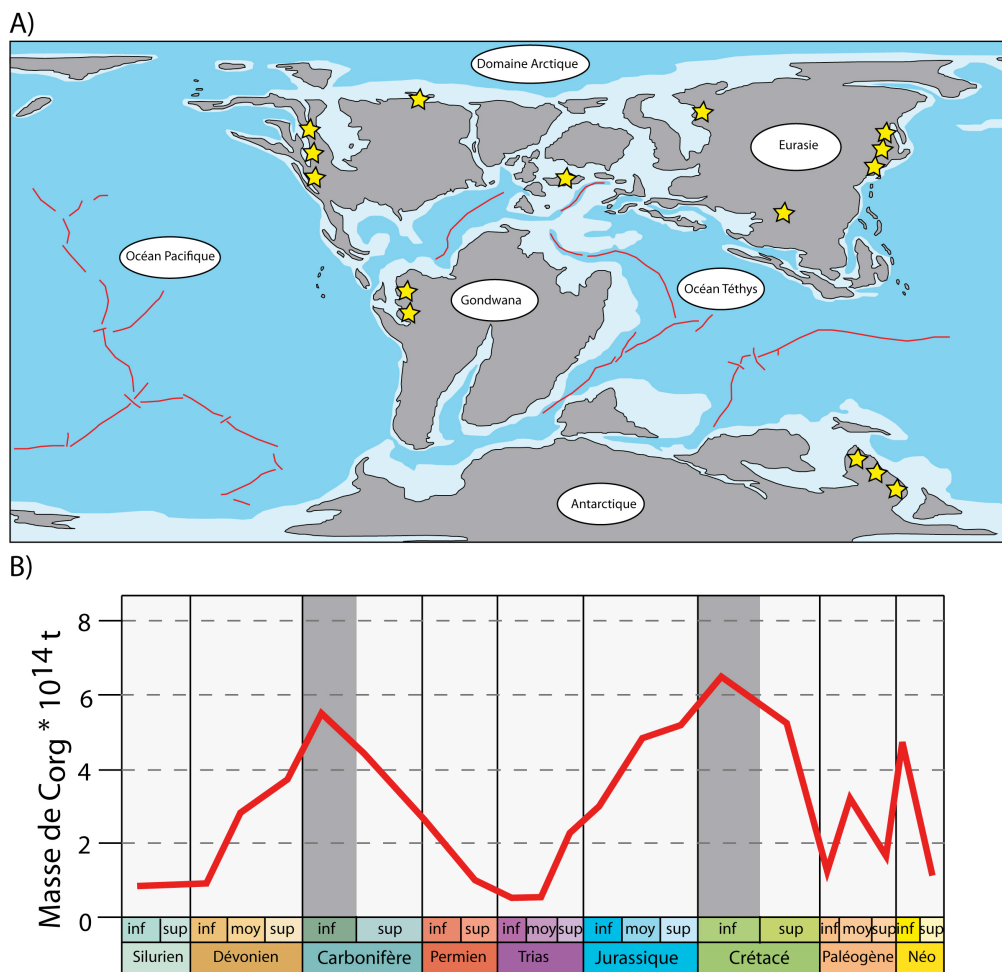


Figure 1-11 : (A) Localisation de la préservation de niveaux houillers riches en C_{org} sur le continent (Westermann et al., 2010 d'après McCabe et Parrish, 1992) et (B) taux de C_{org} enfouis dans les sédiments continentaux (Westermann et al., 2010 d'après Budyko et al., 1987)

Plus particulièrement, au Valanginien, ce taux a été estimé à $1,9 \times 10^{19}$ g_{Corg}/Ma, ce qui est 6 fois supérieur au taux estimé pour le Permo-Trias, le Paléogène inférieur ou le Néogène supérieur (Westermann et al., 2010) (**Figure 1-11**). Par ailleurs, d'après Westermann et al. (2010), le Crétacé inférieur (Berriasien-Valanginien-Hauterivien) est caractérisé par de nombreux dépôts houillers, décrits aux Etats Unis, en Russie, en Chine, en Inde, en Indonésie, en Australie et au Canada, ce qui suggère une préservation importante de la matière organique sur les continents (Ziegler et al., 1987 ; McCabe et Parrish, 1992) (**Figure 1-11**).

Ainsi, il n'est pas exclu qu'au Valanginien, le shift positif en $\delta^{13}\text{C}$ enregistré dans les zones à ammonites *B. campylotoxus* et *S. verrucosum* soit la conséquence d'une augmentation significative du taux d'enfouissement de matière organique sur les continents, et non dans les océans. Il se différencie ainsi des shifts positifs en $\delta^{13}\text{C}$ de l'Aptien inférieur et du Cénomaniens-Turonien, alors associés à des conditions anoxiques dans les écosystèmes marins (Westermann et al., 2010).

A l'opposé des deux autres grandes excursions isotopiques du Crétacé (Aptien inférieur et à la transition Cénomaniens-Turonien) le shift isotopique enregistré au Valanginien est caractérisé par une absence de dépôts riches en matière organique et par une absence de conditions anoxiques dans les écosystèmes marins. En conséquence certains auteurs expliquent l'excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$ du Valanginien comme étant la conséquence d'un stockage massif de matière organique sur le continent.

1.3.1.4. Production carbonatée

Au Valanginien, les zones à ammonites *B. campylotoxus* (Reboulet et al., 2006 ; équivalent : *O. stephanophorus* sensus Bulot et Thieuloy, 1994) et *Verrucosum* (incluant le shift positif de $\delta^{13}\text{C}$) sont marquées par d'importants bouleversements dans la répartition de plusieurs taxons téthysiens, pacifiques, atlantiques ou bien boréaux (sud de l'océan Arctique), que ce soit dans le domaine (hémi-) pélagique ou le domaine néritique (**Figure 1-12**).

Dans l'Océan Pacifique, ces bouleversements affectent particulièrement la communauté planctonique, avec un renouvellement majeur dans les assemblages de nannofossiles calcaires et de radiolaires. Chez les nannofossiles calcaires, qui représentent au Crétacé inférieur les principaux producteurs pélagiques de carbonates (Noël et Busson, 1990 ; Busson et Noël, 1991), cela se traduit par une crise et une adaptation morphologique des nannoconides (dominance des espèces à canaux larges) tandis que les abondances de certaines espèces méso- à eutrophiques telles que *Diazomatholithus lehmanii*, *Zeughrabdotus erectus* et *Discorabodus rotatorius* augmentent.

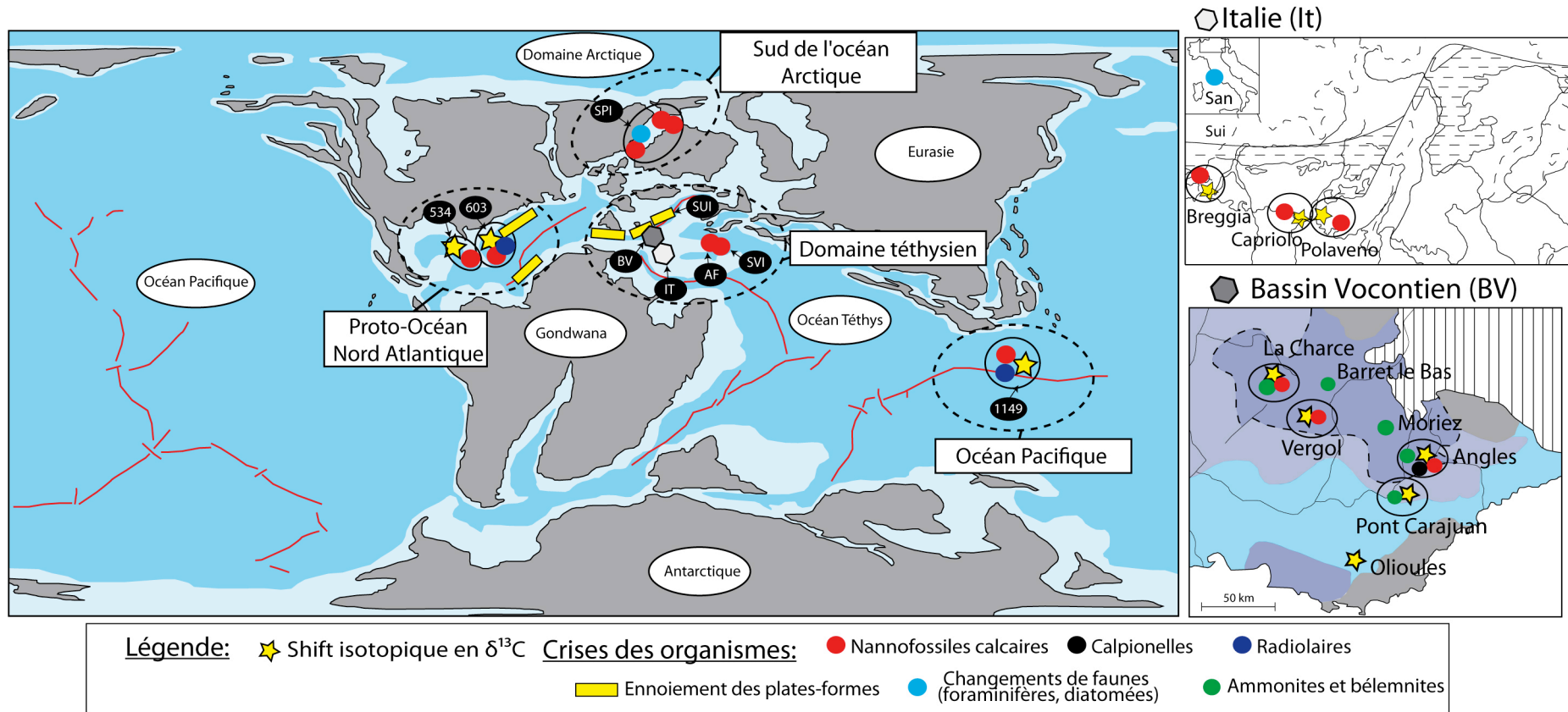


Figure 1-12 : Carte synthétique des coupes enregistrant la crise de certains organismes producteurs de carbonates et/ou des renouvellements fauniques majeurs (carte paléogéographique modifiée d'après Blakey, 2006).

Chez les radiolaires cela se traduit par une augmentation du nombre de spécimens du genre *Pentallium* également méso- à eutrophique (Erba, 1994 ; Bersezio et al., 2002 ; O'Dogherty et Guex, 2002 ; Erba et al., 2004).

La crise des nannofossiles calcaires et des radiolaires est également identifiée dans le domaine téthysien (Judd, 1994 ; Danelian et Johnson, 2001 ; Bersezio et al., 2002 ; Reboulet et al., 2003 ; Erba et Tremolada, 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Barbu et Melinte-Dobriesu, 2008 ; Gréselle et al., 2011 ; Barbarin et al., 2012) (**Figure 1-12**). Elle s'accompagne d'un renouvellement majeur des assemblages de diatomées, d'ammonites (Bulot et Thieuloy, 1994 ; Hoedemaeker, 1995 ; Reboulet et Atrops, 1999), de bélemnites (Janssen et Clément, 2002), de foraminifères benthiques (Moullade, 1979 ; Magniez-Jannin, 1991), et d'ostracodes (Donze, 1979). Les calpionelles, représentant un groupe producteur de carbonates majeur depuis le Tithonien, connaissent une diminution drastique dans la zone à *B. campylotoxus* avant leur extinction à l'Hauterivien (Allemann et Remane, 1979 ; Remane, 1998). Ces bouleversements faunistiques et floristiques n'épargnent pas les communautés néritiques du Nord-Ouest de la Téthys. Cela se traduit par le remplacement progressif des communautés « photozoaires » par des communautés « hétérozoaires » au Valanginien inférieur, puis par la destruction des plates-formes carbonatées au Valanginien supérieur (Graziano, 1999 ; Föllmi et al., 1994, 2006, 2007 ; Masse et al., 2009 ; Bonin et al., 2012). Plus particulièrement au Valanginien inférieur (zone ammonite à *B. campylotoxus*) les producteurs de carbonates néritiques étaient essentiellement représentés par des coraux, des algues vertes, et des stromatopores, permettant ainsi à Föllmi et al. (1994), de définir une communauté photozoaire de type « oolithe-coraux ». Au Valanginien inférieur terminal (zones à ammonites *B. campylotoxus*–*S. verrucosum*), la production carbonatée néritique était dominée par des crinoïdes, bryozoaires, bivalves et brachiopodes, représentant une communauté hétérozoaire de type « crinoïdes-bryozoaires » (Föllmi et al., 1994). Enfin dans la zone à *S. verrucosum* les bouleversements faunistiques et floristiques se traduisent par une destruction massive des plates-formes du nord-ouest téthysien, pouvant s'accompagner d'une phosphatogenèse intense (Arnaud-Vanneau et Arnaud, 1990 ; Föllmi et al., 1994, 2006, 2007 ; Gréselle et Pittet, 2010). Durant cette phase, certains secteurs isolés tel que le domaine provençal et le domaine apulien sont cependant protégés et montrent un enregistrement sédimentaire continu durant le Valanginien (Masse, 1993 ; Föllmi, 1995 ; Bonin et al., 2012).

Une crise de la production carbonatée est également identifiée dans le Proto-Océan Nord Atlantique (**Figure 1-12**) avec d'importants bouleversements (i) en domaine pélagique, dans les assemblages des nannofossiles calcaires (Bornemann et Mutterlose, 2008) ; et (ii) en domaine néritique avec l'enneigement des plates-formes carbonatées (Schlager, 1981). Enfin dans le Sud de l'océan Arctique une chute dans la diversité et l'abondance des foraminifères benthiques a été mise en évidence (Reolid et al., 2012) (**Figure 1-12**).

L'étendue spatiale de ces changements montre le caractère global de la crise de la production carbonatée au Valanginien (**Figure 1-12**). De tels bouleversements seraient tributaires entre autre,

d'une fertilisation accrue des eaux non favorable à la majorité des organismes producteurs de carbonates. La fertilisation des eaux se marque dans les environnements (hémi-) pélagiques, par une augmentation des abondances relatives des spécimens méso- à eutrophiques (Erba et al., 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Barbu et Melinte-Dobrinescu, 2008 ; Bornemann et Mutterlose, 2008 ; Barbarin et al., 2012 ; Reolid et al., 2012) et dans les environnements néritiques, par le passage de communautés photozoaires à des communautés hétérozoaires (Föllmi et al, 2006). L'apport accru de nutriments dans les océans peut avoir trois origines : (i) continentale, via une augmentation des apports en nutriments sous un climat plus humide (origine climatique) ; (ii) hydrothermale, via l'activité des dorsales océaniques (origine tectonique) ou (iii) océanique, via la remontée de masses d'eaux riches en nutriments (upwellings) (Mekik, 2000 ; Erba et al., 2004). La crise des plate-formes seraient également en partie liée au cycle transgressif du Valanginien supérieur (voir paragraphe 1.2.3), responsable d'un ennoiment généralisé des plates-formes du domaine Nord-Ouest téthysien (Arnaud-Vanneau et Arnaud, 1990 ; Föllmi et al, 1994, 2006, 2007 ; Gréselle et Pittet, 2010).

Enfin, un dernier paramètre est discuté dans la littérature comme pouvant être en partie à l'origine de la crise des organismes producteurs de carbonates au Valanginien : le niveau de CO₂ atmosphérique. En effet il est probable que de forts taux de *p*CO₂ atmosphérique puissent entraîner une acidification des océans (changement de l'alcalinité et de la saturation en Ca²⁺), et donc une diminution du pouvoir biocalcifant des organismes producteurs de carbonates (Erba et al., 2004).

Au Valanginien, dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*–*S. verrucosum* (pendant le shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$) d'importants bouleversements des taxons fauniques et floristiques sont enregistrés. Ces changements s'enregistrent à l'échelle du globe, que ce soit en domaine (hémi-) pélagique ou néritique. Ces bouleversements se caractérisent par un changement drastique des assemblages de nannofossiles calcaires, de radiolaires, de céphalopodes et de foraminifères. Cela se traduit également sur les plates-formes carbonatées par un remplacement des communautés « photozoaires » par des communautés « hétérozoaires » avant leurs destructions massives. Une fertilisation et une acidification accrue des eaux océaniques seraient à l'origine des conditions stressantes et non favorables au développement des organismes producteurs de carbonates. Ces conditions provoqueraient ainsi des diminutions d'abondances, des renouvellements voire même des disparitions dans certaines communautés floristiques et faunistiques. Parallèlement, l'épisode transgressif du Valanginien supérieur provoquerait l'ennoiment généralisé des plates-formes carbonatées dans le nord-ouest téthysien.

1.3.2. Le cycle de l'eau

Dans les archives sédimentaires, les conditions d'hydrolyse peuvent être étudiées indirectement, via l'analyse des produits d'altération du continent. Les précipitations, selon leur fréquence et leur intensité, exercent un contrôle majeur sur le type d'altération des régions sources et dictent la composition minéralogique et géochimique du matériel apporté aux océans. Les cortèges argileux ainsi que les concentrations en phosphore (P), en fer (Fe) et en manganèse (Mn) apparaissent comme de bons traceurs des précipitations et du cycle hydrologique.

1.3.2.1. Les conditions d'hydrolyse sur les continents

Les premières études minéralogiques effectuées dans des séries Mésozoïque, à des fins paléoclimatiques datent des années 90. Elles ont été menées dans le Bassin Vocontien (Deconinck et al., 1985), dans le Yorkshire (Speeton, Angleterre) (Hallam et al., 1991), dans la mer Celtique (Ainsworth et al., 1987), et dans le bassin Germanique (Sladen, 1983 ; Jensen et al., 1986). Toutes attestent d'un climat très peu hydrolysant (phase aride), entre 25 et 40°N de latitude, à la limite Jurassique-Crétacé. L'apparition de la kaolinite dans la fraction argileuse, entre le Berriasien supérieur et le Valanginien, atteste d'un climat plus hydrolysant donc plus humide et probablement plus chaud pour cette période (Hallam et al., 1991). Récemment les études minéralogiques à haute résolution temporelle, effectuées sur des archives sédimentaires du Bassin Vocontien (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Gréselle et al., 2011), du Bassin Lombard (Westermann et al., 2013) et de la plate-forme Jurassienne (Westermann et al., 2013) attestent (i) d'un climat très hydrolysant chaud et humide dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*–*S. verrucosum* (pendant le shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$), avec un maximum au sommet de l'excursion isotopique; (ii) d'un climat moins hydrolysant, donc plus « tempéré » dans la zone à *S. verrucosum*, avant (iii) des conditions climatiques à fort contraste saisonnier dans les zones à ammonites *N. trinodosum*–*A. radiatus* (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Westermann et al., 2013) (**Figure 1-13**).

Cette période est également marquée par des changements significatifs des assemblages de spore et de pollen du domaine téthysien (Bassins Vocontien et de Pologne), traduisant des changements de végétation importants dans les régions sources (Kujau et al., 2013). Ainsi, dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*–*S. verrucosum*, les assemblages de spore et pollen attestent de conditions plus humides dans le Bassin Vocontien et en Pologne, avec un optimum au maximum du shift en $\delta^{13}\text{C}$ (Kujau et al., 2013). Ces conditions évoluent vers des conditions plus sèches dans la partie supérieure de la zone à *S. verrucosum* (Kujau et al., 2013). De tels résultats palynologiques confirment les résultats minéralogiques précédemment obtenus, et attestent d'un climat très hydrolysant chaud et humide au sommet de l'excursion isotopique évoluant vers un climat moins hydrolysant, plus « tempéré » dans la zone à ammonite *S. verrucosum*.

Dans un tel scénario, le shift positif en $\delta^{13}\text{C}$ serait associé à un climat de type « greenhouse » engendrant une accélération du cycle hydrologique alors matérialisée par l'augmentation des conditions d'hydrolyse sur le continent (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Gréselle et al., 2011 ; Kujau et al., 2013 ; Westermann et al., 2013).

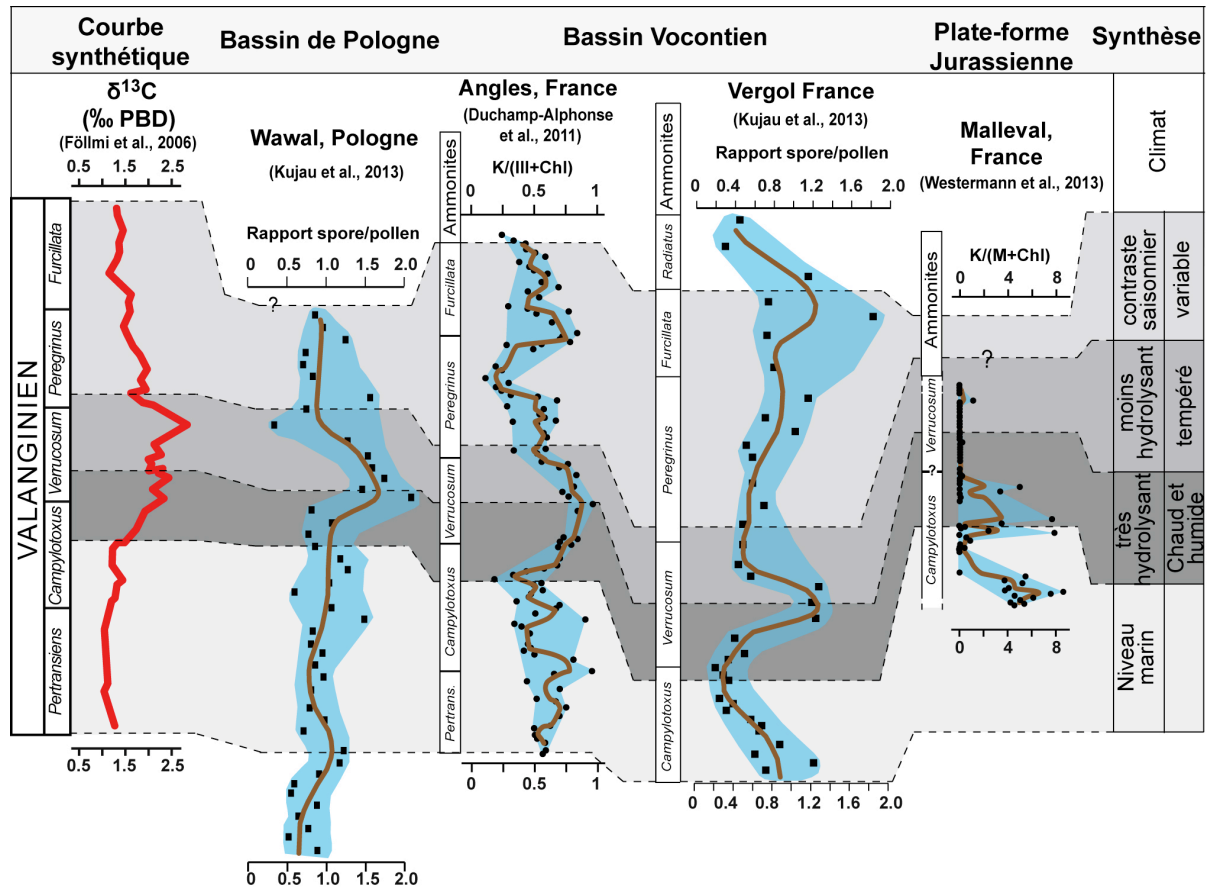


Figure 1-13 : Synthèse des études minéralogiques effectuées à haute résolution temporelle dans le bassin Vocontien (modifié d'après Westermann et al., 2013 ; Duchamp-Alphonse et al., 2011) et sur la plate-forme Jurassienne (Westermann et al., 2013) et des études palynologiques effectuées dans les bassins Vocontien et Polonais (Kujau et al., 2013).

1.3.2.2. Le cycle du phosphore

Au Valanginien les taux d'accumulations du phosphore ont été déterminés dans le domaine téthysien, et sur de très nombreux sites ODP/DSDP (Föllmi, 1995 ; van de Schootbrugge et al., 2003 ; Bonin et al., 2012 ; Westermann et al., 2013) (**Figure 1-14**). Un enrichissement global du taux d'accumulation de phosphore (PAR pour « Phosphorus Accumulation Rate ») a été mis en évidence dans les zones ammonites à *B. campylotoxus* et *S. verrucosum* (**Figure 1-14**).

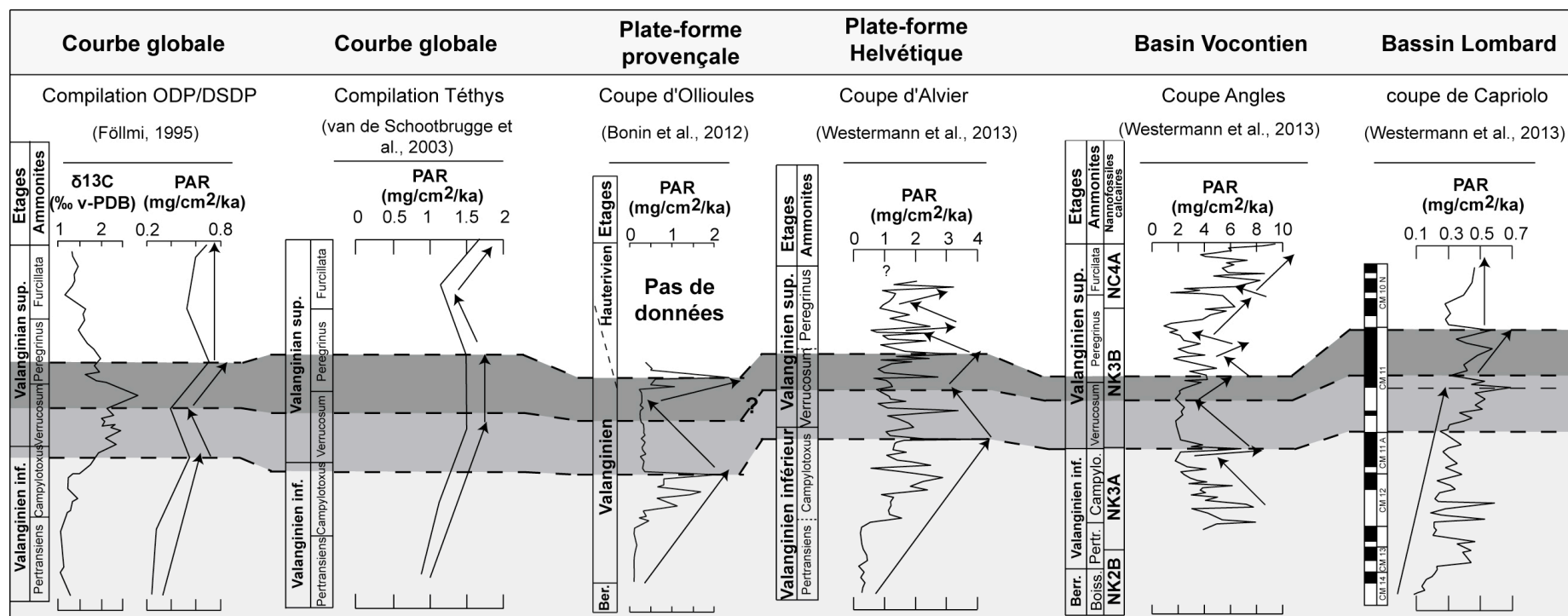


Figure 1-14 : Taux d'accumulation du phosphore dans les eaux téthysiennes (van de Schootbrugge et al., 2003 ; Bonin et al., 2012 ; Westermann et al., 2013), et compilation à l'échelle globale (sites ODP/DSDP, Föllmi, 1995).

Cela se traduit par une augmentation du PAR (i) dans le domaine nord-ouest téthysien (van de Schootbrugge et al., 2003), et particulièrement dans le Bassin Vocontien (de 2 à 8 mg/cm²/ka, Westermann et al., 2013), dans le Bassin Lombard (de 0,1 à 0,5 mg/cm²/ka, Westermann et al., 2013), sur la plate-forme provençale (de 0 à 2 mg/cm²/ka, Bonin et al., 2012) et helvétique (de 0,2 à 4 mg/cm²/ka, Westermann et al., 2013) et (ii) dans les océans Atlantique, téthysien et Pacifique (sites ODP/DSDP, de 0,25 à 0,91 mg/cm²/ka, Föllmi, 1995) (**Figure 1-14**). Au Valanginien cet enrichissement en phosphore dans les sédiments a été principalement interprété comme une augmentation du flux de nutriments provenant du continent, en relation directe avec l'accélération du cycle hydrologique enregistrée pendant le shift isotopique et décrit dans le paragraphe précédent (Föllmi, 1995 ; van de Schootbrugge et al., 2003 ; Bonin et al., 2012 ; Westermann et al., 2013). Il est possible que cette accélération du cycle du phosphore soit en partie associée à la fertilisation des eaux du domaine téthysien à l'origine de la crise des organismes producteurs de carbonates décrit précédemment (paragraphe 1.3.1.4).

1.3.2.3. Le cycle du fer et du manganèse

Au Valanginien, des enrichissements en fer (Fe) et en manganèse (Mn) ont également été observés dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*–*S. verrucosum*, pendant l'excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$, dans les sédiments du domaine téthysien, du Pacifique et de l'Atlantique (Kuhn et al., 2005) (**Figure 1-15**). Ils s'accompagnent de dépôts riches en Fer sur le continent et plus particulièrement, dans les formations pédologiques du bassin de Paris (Meyer, 1976), du Sud de l'Angleterre (Taylor, 1990), de l'Iran (Maussavi-Harami et Bremer, 1990), de la Chine, du Sud-Est de l'Asie (Chen, 1987), du Nord de l'Amérique (Moberly, 1960) et enfin, du Nord de l'Afrique (Abed, 1982).

Ces enrichissements en fer et en manganèse dans les paléosols continentaux et les séries (hémi-) pélagiques du Valanginien, seraient imputables à conditions fortement hydrolysantes sur les continents, favorisant l'altération et le lessivage des paléosols (Kuhn et al., 2005). De telles conditions suggèrent un climat chaud et humide pendant l'excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$, ce qui a été confirmé par les résultats minéralogiques et palynologiques récemment obtenus à haute résolution temporelle (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Gréselle et al., 2011 ; Kujau et al., 2013 ; Westermann et al., 2013). L'observation au Valanginien de tels dépôts sédimentaires est comparable à d'autres périodes caractérisées par des shifts en $\delta^{13}\text{C}$, comme la transition Cénomanién–Turonien ou le Toarcien, où des excursions en $\delta^{13}\text{C}$ coïncident avec des pics de concentration en manganèse dans les sédiments océaniques (e.g. Frakes et Bolton, 1984 ; Force et Cannon, 1988 ; Jenkyns et al., 1991, 2002 ; Pratt et al., 1991 ; Dickens, 1994). Cependant, pour ces périodes de temps, un tel enrichissement en Mn dans les sédiments, serait lié à une remobilisation de Mn à l'interface eau/sédiment sous des conditions anoxiques ou lors de la précipitation de carbone inorganique (e.g. Jenkyns et al., 1991, 2002 ; Jarvis et al., 2001).

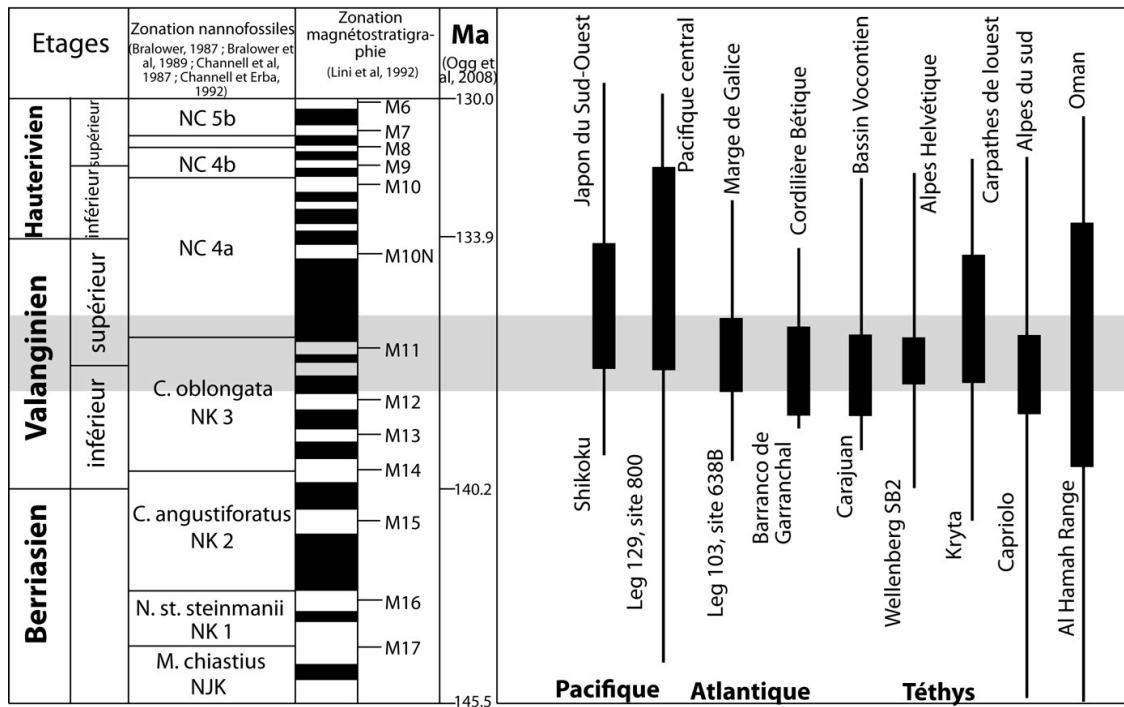


Figure 1-15 : Synthèse des sites enrichis en manganèse pendant l'excursion en $\delta^{13}\text{C}$ (rectangle gris) du Valanginien (modifié d'après Kuhn et al., 2005).

Au Valanginien, dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*–*S. verrucosum* (pendant le shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$) des conditions fortement hydrolysantes, imputables à la mise en place d'un climat chaud et humide, sont enregistrées. Cela se traduit par une augmentation accrue des apports en kaolinite, en phosphore, en fer et en manganèse dans les océans. L'augmentation du flux de nutriments provenant des continents engendre notamment la fertilisation des eaux océaniques qui pourraient être en partie responsable de la crise des organismes producteurs de carbonates. Ces conditions évoluent dans la zone ammonite à *S. verrucosum* vers un climat plus tempéré, marqué par des conditions moins hydrolysantes, puis vers un climat saisonnier, marqué par une alternance de conditions plus tempérées à humides dans les zones ammonites *C.*

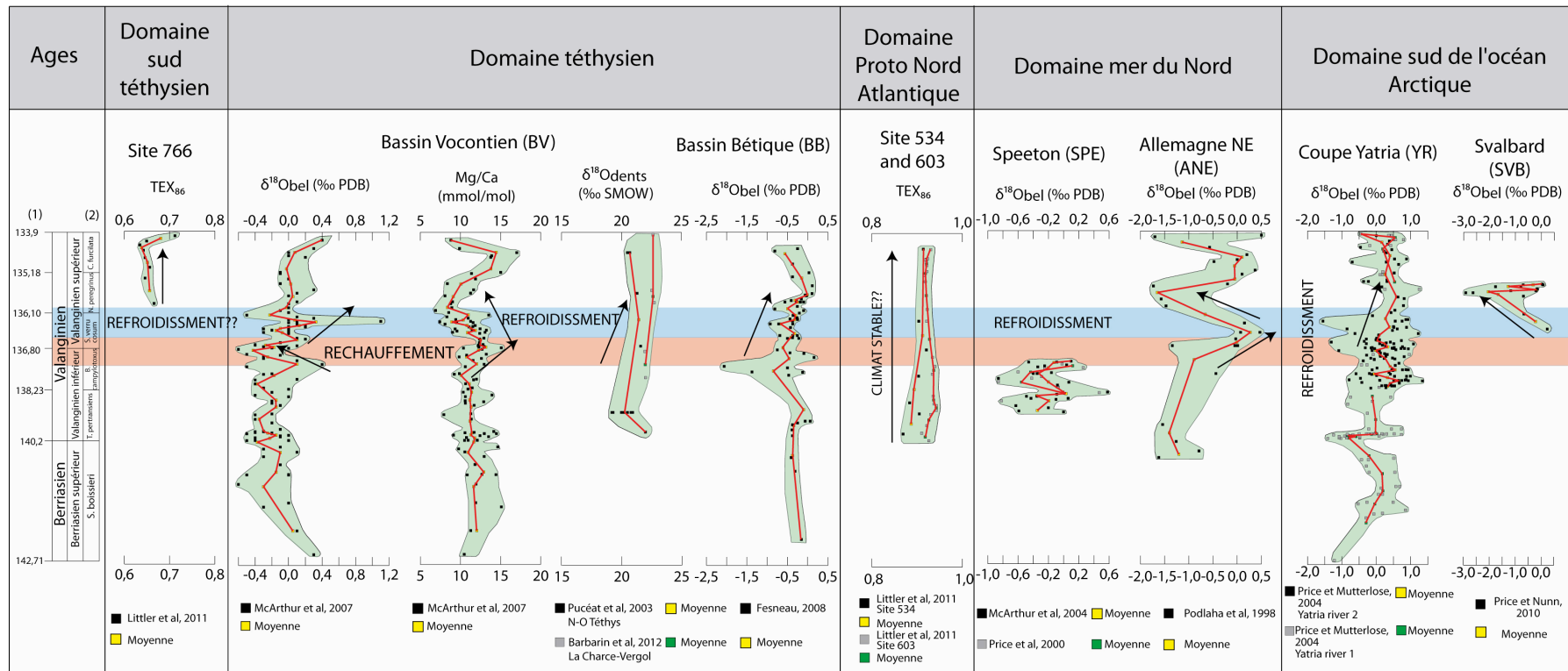
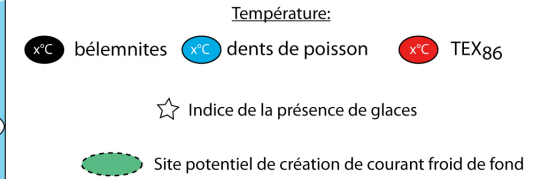
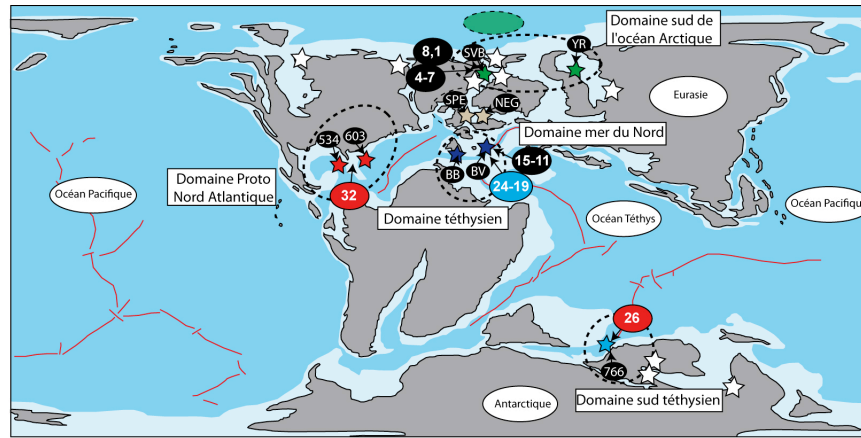
1.3.3. Les températures

Le Crétacé inférieur a longtemps été décrit comme une période caractérisée par un climat tropical à sub-tropical au niveau des tropiques et de l'équateur, et par un climat tempéré chaud, à 70-80° de latitude N et S (Frakes, 1979 ; Barron, 1983 ; Hallam, 1981, 1985). Globalement les températures moyennes estimées à la surface de la Terre étaient probablement 6 à 12°C plus chaudes qu'à l'actuel, avec un réchauffement marqué aux pôles (Barron, 1983 ; Barrera et Johnson, 1999). A titre d'exemple Tarduno et al. (1998) ont découvert des crocodiles fossiles dans la zone Arctique du

Canada (~80°N de paléolatitudes), ce qui supposerait une température minimum de 14°C à ces latitudes contre des températures actuelles comprises entre -4 et -6°C. Cela serait favorisé par un gradient de température pôle-équateur plus faible qu'aujourd'hui (Frakes, 1979). Plus particulièrement les hautes latitudes N et S seraient caractérisées par l'absence de glaces et seraient dominées par une faune et flore de type tempérée (Spicer et Parrish, 1986 ; Huber, 1998 ; Tarduno et al., 1998). Les latitudes supérieures à 60°N seraient dominées par des conifères et des fougères, tandis que les latitudes comprises entre 30 et 60°N seraient essentiellement représentées par des plantes subtropicales (Vakhrameev, 1978, 1991). Enfin, la ceinture équatoriale (30°S–30°N) serait dominée par un climat chaud et humide favorisant le développement d'un couvert végétal tropical (Allen, 1975 ; Watson et Alvin, 1996). Dans un tel scénario, il est avancé que la configuration des océans et des continents, l'importance d'une circulation océanique E-W (cf. paragraphe 1.2.3), et un fort taux de CO₂ atmosphérique (de 1,5 et 5 fois le taux actuel, cf. paragraphe 1.3.1) rendraient la formation de glace polaire difficile, et engendrerait un climat à effet de serre global (Barron et al, 1993, 1995 ; Valdes et al, 1996 ; Tajika, 1999 ; Robinson et al, 2002).

Cependant, la découverte plus récente de niveaux de glendonites, de tillites et de dropstones aux hautes latitudes, a remis en question ce schéma de climat durablement chaud pour le Crétacé inférieur, et met en évidence l'éventualité de conditions sub-glaciaires (Price, 1999). Cette éventualité a par ailleurs été confirmée par des études multi-analytiques à haute-résolution temporelle, couplant notamment des approches minéralogique, paléontologique et géochimique, et qui mettent en évidence des variations climatiques rapides pour le Crétacé inférieur, caractérisée par des périodes plus froides (Kemper, 1987 ; Frakes, 1999 ; Price, 1999 ; Pucéat et al, 2003).

Précisément, une de période plus froide serait enregistrée au cours du Valanginien. Cette hypothèse repose sur des données sédimentologiques, paléontologiques et géochimiques (Kemper et Schmitz, 1975 ; Price, 1999 ; Alley et Frakes, 2003 ; Pucéat et al., 2003 ; Kessels et al., 2006 ; McArthur et al., 2007) (**Figure 1-16**). De nombreux dépôts sédimentaires d'âge Valanginien, et associés à la présence de calottes de glaces auraient été décrits aux hautes latitudes des hémisphères nord et sud. Ainsi des tillites/diamictites et des dropstones auraient été observés au Sud de l'Australie et en Sibérie (Shearman et Smith, 1985 ; Frakes et Francis, 1988 ; Price, 1999 ; Alley et Frakes, 2003) ; tandis que des niveaux de glendonites et des clastes associés à du matériel glaciaire auraient été décrit au Nord de l'Australie (Emery, 1955 ; Frakes et al, 1995 ; Price, 1999), au Spitzberg (Svalbard) (Kellogg, 1975 ; Dalland, 1977 ; Pickton, 1981 ; Price et Nunn, 2010), et dans le bassin du Sverdrup au Canada (Kemper et Schmitz, 1975, 1981 ; Embry, 1984 ; Kemper, 1983, 1987) (**Figure 1-16**). Par ailleurs, à Svalbard au Spitzberg (65-70°N) les analyses en $\delta^{18}\text{O}$ de rostrum de bélemnites ont fournis des paléotempératures comprises entre 4 et 8°C, compatibles avec des conditions sub-glaciaires (Ditchfield, 1997 ; Price et Nunn, 2010) (**Figure 1-16**). De plus l'étude des assemblages de nannofossiles calcaires au large du Groenland (65°N) indique des conditions relativement froides pour le Valanginien (Pauly et al., 2012).



Dans le domaine téthysien, les analyses géochimiques effectuées sur des rostres de bélemnites (Mg/Ca , $\delta^{18}O$) et des dents de poissons ($\delta^{18}O$) indiquent des conditions plus chaudes dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*-*S. verrucosum* (McArthur et al, 2007), suivies de conditions plus fraîches dans la zone à ammonite *S. verrucosum* (Pucéat et al, 2003 ; van de Schootbrugge et al, 2000 ; McArthur et al, 2007 ; Fesneau, 2008 ; Barbarin et al, 2012) (**Figure 1-16**). Plus particulièrement dans le Bassin Vocontien, les paléotempératures des eaux calculées à partir de la signature géochimique de rostres de bélemnites indiquent un refroidissement progressif des eaux de 4°C du Valanginien inférieur à l'Hauterivien, passant de 15 à 13°C dans la zone à ammonite *S. verrucosum*, puis de 13 à 11°C jusqu'à la zone à ammonites *A. radiatus* (van de Schootbrugge et al, 2000 ; McArthur et al, 2007). Les paléotempératures obtenues à partir des analyses géochimiques effectuées sur les dents de poissons indiquent un refroidissement d'environ 5°C des eaux de surface dans les zones à ammonites *B. campylotoxus*-*S. verrucosum*, passant de ~24°C à ~19°C selon Pucéat et al (2003) et plus récemment d'environ 3°C, passant de ~21,5°C à 18,5°C selon Barbarin et al (2012) (**Figure 1-16**). La zone ammonite *S. verrucosum* est par ailleurs caractérisée par la présence d'une faune et flore à affinité boréale attestant d'une connexion entre le domaine boréal et le domaine téthysien, favorisant les échanges d'eaux froides, avec les hautes latitudes (Mutterlose, 1989 ; Mutterlose, 1992a ; Reboulet et al., 1992 ; Kessels et Mutterlose, 2000 ; Melinte et Mutterlose, 2001 ; Mutterlose et al., 2003 ; Kessels et al., 2006). Cet intervalle est marqué (i) par la migration d'ammonites et de bélemnites à affinité boréale dans le Bassin Vocontien (Thieuloy, 1973 ; 1977 ; Hoedemacker, 1990 ; Reboulet et al., 1992 ; Rawson, 1993 ; Reboulet et Atrops, 1995 ; Alsen et Rawson, 2005), (ii) l'arrivée de nannofossiles calcaires boréaux tel que *K. borealis*, *M. speetonensis*, *C. salebrosum* des hautes vers les moyennes latitudes (Mutterlose et Kessels, 2000 ; Melinte et Mutterlose, 2001 ; Kessels et al., 2006) et enfin (iii) par l'arrivée de dinoflagellés boréaux dans le domaine ibérique (Leereveld, 1995). Certains auteurs interprètent ces migrations comme étant la combinaison de deux processus, (i) un refroidissement des eaux téthysiennes qui favoriserait la migration d'espèces d'eaux froides vers les moyennes latitudes, qui serait couplé à (ii) la transgression majeure du Valanginien supérieur (cf. paragraphe 1.2.3) (Mutterlose, 1989 ; Reboulet et al., 1992 ; Melinte et Mutterlose, 2001 ; Kessels et al., 2006).

Légende de la Figure 1-16 : Synthèse de l'enregistrement des changements de températures au Valanginien à partir des données géochimiques (Podlaha et al., 1998 ; Price et al., 2000 ; Pucéat et al., 2003 ; McArthur et al., 2004 ; Price et Mutterlose, 2004 ; McArthur et al., 2007 ; Fesneau, 2008 ; Price et Nunn, 2010 ; Littler et al., 2011 ; Barbarin et al., 2012) et sédimentologiques (Kemper et Schmitz, 1975 ; Kemper, 1987 ; Frakes et Francis, 1988 ; Price, 1999 ; Alley et Frakes, 2003 ; Price et Nunn, 2010). Les localités où ont été mis en évidence des indices de dépôt glaciaire, ainsi que les températures calculées à partir de la signature géochimique des rostres de bélemnites, dents de poisson et TEX_{86} ont été reportées sur la carte paléogéographique du Crétacé inférieur (carte modifié d'après Blakey, 2006). (1) Gradstein et al. (2004), (2) Reboulet et al. (2006).

Cependant, les enregistrements en $\delta^{18}\text{O}$ obtenus sur bélemnites, dans le domaine de la mer du nord (boréal) (Podlaha et al., 1998 ; Price et al., 2000 ; McArthur et al., 2004), iraient plutôt en contradiction avec les données enregistrées dans le domaine téthysien (**Figure 1-16**). Ces données semblent en effet enregistrer un refroidissement des eaux à la transition *B. campylotoxus*–*S. verrucosum* et un réchauffement dans la zone à *S. verrucosum*. En dehors du domaine téthysien, à présent bien documenté par des études effectuées à haute résolution temporelle (van de Schootbrugge et al., 2000 ; Pucéat et al., 2003 ; McArthur et al., 2007 ; Fesneau, 2008 ; Barbarin et al., 2012), les reconstitutions des paléotempératures à partir de données géochimiques sont très limitées spatialement (**Figure 1-16**). Ceci est majoritairement dû à l'absence pour le Crétacé inférieur, de supports robustes et fiables pour reconstituer des paléotempératures. La quasi totalité des analyses géochimiques sont effectuées sur des rostrum de bélemnites (Ditchfield, 1997 ; Podlaha et al., 1998 ; Price et al., 2000 ; McArthur et al., 2004 ; McArthur et al., 2007 ; Price et Nunn, 2010). Cependant, des études récentes semblent démontrer que ces organismes enregistrent un signal relativement profond (eaux plus froides) en relation avec leur habitat (Mutterlose et al., 2010 ; Jenkyns et al., 2012 ; Price et al., 2012). Ainsi nous sommes à même de nous poser la question de l'amplitude et l'étendue spatio-temporelle du refroidissement enregistré au cours du Valanginien. Cette question se pose d'autant plus que récemment, des données TEX_{86} obtenues dans le proto-Océan Nord Atlantique et au large de l'Australie semblent attester d'un climat durablement chaud pendant le Valanginien (Littler et al., 2011) (**Figure 1-16**). Les températures moyennes des eaux de surface seraient ainsi de 32°C aux moyennes latitudes (15-20°N, sites DSPD 534/603) et de 26°C aux hautes latitudes de l'hémisphère Sud (53°S, site ODP 766) (**Figure 1-16**). Ces données qui attestent d'un gradient thermique pôle-équateur plus faible qu'actuellement (Littler et al., 2011) semblent être incompatible avec l'enregistrement de conditions sub-glaciaires au Valanginien (Price et Nunn, 2010). Ainsi le débat ouvert dans les années 80 sur une éventuelle période durablement chaude pour le Crétacé inférieur reste d'actualité.

Les travaux sédimentologiques, paléontologiques et géochimiques semblent attester d'un refroidissement au cours du Valanginien. Des dépôts glaciaires (tillites, diamictites, dropstones) qui sembleraient être d'âge Valanginien ont été décrits aux hautes latitudes. De plus les analyses de $\delta^{18}\text{O}$ effectuées sur rostrum de bélemnites et sur des dents de poissons du domaine téthysien, suggèrent un refroidissement des eaux de l'ordre de 2 à 5°C dans la zone à *S. verrucosum*. Cependant, les restitutions des paléotempératures des eaux sont très limitées spatialement et les supports utilisés sont remis en question dans la littérature. De plus de récentes analyses de TEX_{86} , effectuées sur des sites localisés aux moyennes et hautes latitudes, suggèrent la mise en place d'un climat stable de type greenhouse durant tout le Valanginien. Cet étage serait marqué par un gradient thermique pôle équateur plus faible qu'actuellement. Ces différentes données montrent que les conditions climatiques qui prévalaient au Valanginien sont toujours source de débat.

1.4 Contexte volcanique versus contexte paléoenvironnemental : facteurs forçants et calibration astronomique

1.4.1. Episode Weissert versus activité volcanique

L'élaboration de l'échelle des temps géologiques repose sur l'association d'une échelle chronométrique (datation absolue) avec une échelle stratigraphique (datation relative). Arthur Holmes (1890-1965) géologue britannique, qui fut l'un des premiers à coupler formation géologique et âge radiogénique, est à l'origine de la première échelle des temps géologiques au cours de ces travaux menés en 1937 puis en 1960. Depuis ces travaux, l'échelle des temps géologiques pour le Crétacé inférieur et particulièrement pour l'étage du Valanginien, a largement été révisée (**Figure 1-17**).

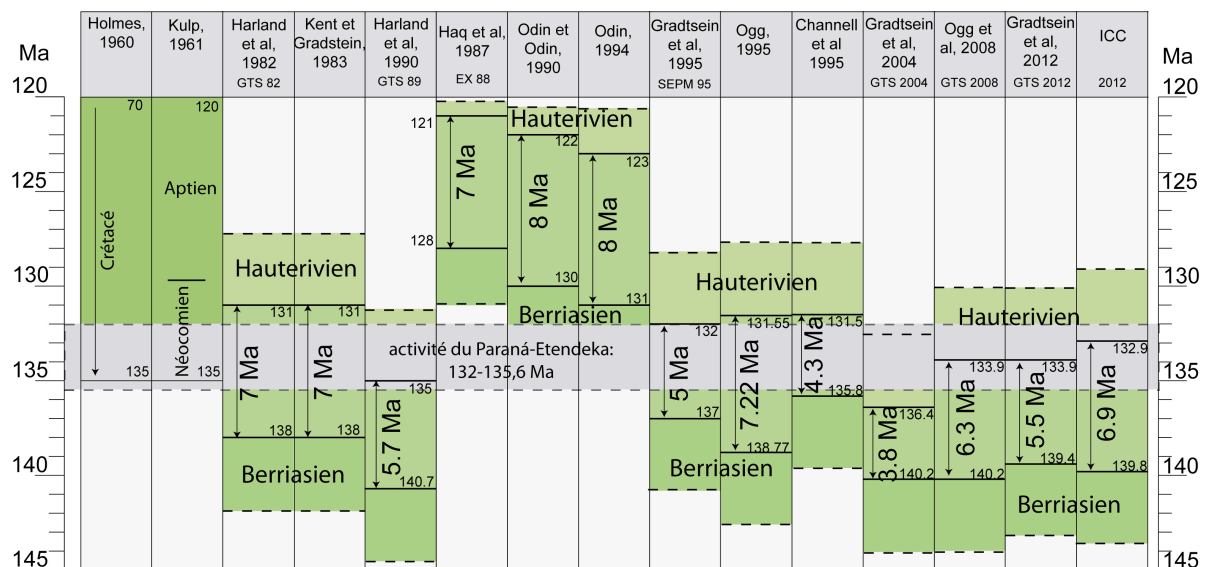


Figure 1-17 : Comparaison de la durée et de la position du Valanginien d'après différentes échelles des temps géologiques (modifié d'après Gradstein et al., 2012). Sur ces échelles de temps l'activité volcanique du Paraná-Etendeka datée entre 132 et 135,6 Ma a été reportée (Renne et al., 1992 ; Steward et al., 1996 ; Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Janasi et al., 2011 ; Pinto et al., 2011) (voir paragraphe 1.2.2).

Les âges numériques attribués aux limites inférieures et supérieures de l'étage du Valanginien ont très largement variés au cours du temps, en fonction des différentes révisions de l'échelle des temps géologiques. Ainsi la limite Berriasien-Valanginien varie de 140,7 Ma selon l'échelle de Harland et al. (1990, GTS 89) à 128 Ma selon l'échelle de Haq et al. (1987) (**Figure 1-17**). Cela représente une différence considérable de 12,7 Ma, entre ces échelles pour la même limite d'étage. De façon similaire la durée du Valanginien varie entre 3,8 Ma selon l'échelle de Gradstein et al. (2004) et 8 Ma pour les échelles de Odin et Odin (1990) et Odin (1994) (**Figure 1-17**), soit une différence de durée de 4,2 Ma (**Figure 1-17**). L'absence (i) de datations radiogéniques précises pour le Crétacé

inférieur et (ii) d'un modèle de séquence magnétique robuste, engendre de nombreuses incertitudes et explique les différentes versions proposées pour le Crétacé inférieur au cours du temps.

Jusqu'en 2012, les changements paléoenvironnementaux au Valanginien ont généralement été associés à la mise en place de la province magmatique du Paraná-Etendeka (Lini et al., 1992 ; Channell et al., 1993 ; Föllmi et al., 1994 ; Weissert et al., 1998). L'activité de cette province entraînerait une augmentation significative de $p\text{CO}_2$ atmosphérique, qui serait responsable de la mise en place d'une réaction en chaîne avec un réchauffement climatique, une intensification des conditions d'hydrolyse à terre, une mobilisation plus importante des nutriments vers les bassins, et une eutrophisation des écosystèmes marins (**Figure 1-18**). Hors la combinaison des datations radiométriques principalement effectuées sur des basaltes tholéïtiques, atteste d'une activité volcanique comprise entre 133,7 et 135,6 Ma pour la province du Paraná et entre 134 et 132 Ma pour l'Etendeka (Renne et al., 1992 ; Turner et al., 1994 ; Steward et al., 1996 ; Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Janasi et al., 2011 ; Pinto et al., 2011) (paragraphe 1.2.2).

D'après ces différentes échelles de temps la province aurait lieu :

- au Berriasien supérieur selon les échelles de Haq et al. (1987), de Odin et Odin (1990) ou de Odin (1994),
- au Valanginien d'après les échelles de Gradstein et al. (1995), Ogg (1995) ou de Channell et al. (1995)
- entre le Valanginien terminal et le début de l'Hauterivien d'après les échelles de temps plus récentes (Ogg et al., 2008 ; Gradstein et al., 2012 ; Charte internationale 2012),
- à l'Hauterivien d'après Gradstein et al. (2004) ou Hardland et al. (1990).

Dans ce contexte il est difficile si ce n'est impossible de replacer la mise en place de la province magmatique du Paraná-Etendeka (échelle chronostratigraphique) dans un contexte stratigraphique (biostratigraphique, magnétostratigraphique, échelle stratigraphique) précis. Ainsi il devient difficile de relier la mise en place du Paraná-Etendeka aux changements environnementaux enregistrés au Valanginien. Par ailleurs ces dernières années, l'hypothèse de l'éruption du Paraná-Etendeka comme facteur forçant est de plus en plus remise en question. En effet tout récemment, l'étude cyclostratigraphique de séries sédimentaires vocontiennes pour la période Berriasien–Hauterivien suggère que l'activité du Paraná-Etendeka serait postérieure au début du shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ (Martinez et al., 2013).

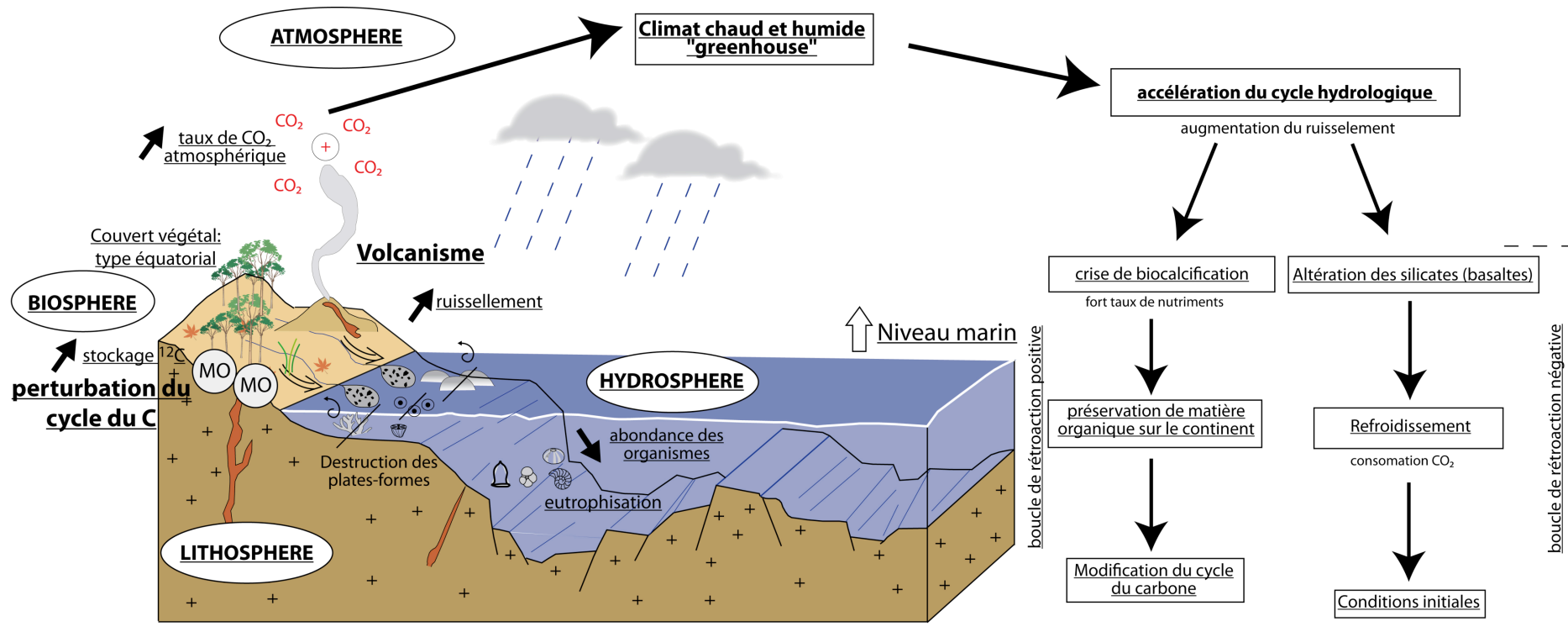


Figure 1-18 : Modèle explicatif permettant d'expliquer les grands changements paléoenvironnementaux au Valanginien (bloc diagramme inspiré de Dera, 2009).

1.4.2. Calibration astronomique du Valanginien

En l'absence d'âge robuste pour le Crétacé inférieur (c.f. paragraphe 1.4.1), la calibration astronomique des séries sédimentaires apparaît comme une méthode robuste. Pour cela, cette méthode s'appuie sur la théorie astronomique des paléoclimats. Ce principe a été développé par Milutin Milankovitch (1879-1958) qui, au cours de ces travaux, a proposé une théorie astronomique complète pour l'alternance des périodes glaciaires/interglaciaires au Pléistocène.

Le principe de base de la calibration astronomique, ou cyclostratigraphie, repose sur l'identification dans les séries sédimentaires de cyclicités liées à un forçage orbital. Ces cyclicités sont identifiées dans les variations d'un indicateur lithologique relié à des paramètres climatiques. Le développement, ces dernières années, des méthodes d'analyses spectrales a considérablement amélioré la fiabilité mais surtout la résolution de détection de ces cyclicités. La reconnaissance, le filtrage puis le comptage de ces cyclicités dans les séries sédimentaires permet par la suite d'estimer des durées. Le développement de telles méthodes a permis d'une part de compléter l'échelle des temps géologiques et d'autre part d'améliorer considérablement la précision de celle-ci (Hinnov et Ogg, 2007). L'utilisation de la cyclostratigraphie pour des périodes comme le Jurassique ou le Crétacé, marquées par l'absence d'échelle robuste, s'avère être une méthode adaptée. Tout particulièrement des étages comme l'Oxfordien inférieur (Boulila et al., 2008a), le Kimméridgien inférieur (Boulila et al., 2008b), le Maastrichtien (Husson et al., 2011) ou l'Hauterivien inférieur (Martinez et al., 2012) ont fait l'objet d'une calibration astronomique robuste ces dernières années.

Les différentes études cyclostratigraphiques menées au Valanginien montrent une large dispersion puisque les durées estimées sont comprises entre 4,7 et 7,04 Ma (**Figure 1-19**).

Références	Valanginien	Méthodes
Huang et al., 1993	← minimum 5.9 Ma →	Calibration astronomique
Giraud et al., 1995	← 7.04 Ma →	Calibration astronomique
Duchamp-Alphonse, 2006	← 6.45 Ma →	Séquences élémentaires
Sprovieri et al., 2006	← 6.9 Ma →	Calibration astronomique
Gréselle et Pittet, 2010	← 4.7 Ma →	Séquences élémentaires
Martinez et al., 2013	← 5.08 Ma →	Calibration astronomique

Figure 1-19 : Estimation de la durée du Valanginien par des études cyclostratigraphiques, utilisant des méthodes de calibration astronomique (par analyse spectrale) ou de séquences élémentaires (méthode de terrain).

Une partie de ces études, menées dans le Bassin Vocontien, se base sur la reconnaissance sur le terrain des cyclicités dans la bande de fréquence de Milankovitch (Duchamp-Alphonse, 2006 ; Gréselle et Pittet, 2010). Il a été en effet démontré que le couplet marno-calcaire, séquence élémentaire d'une coupe dans ce bassin, reflète l'expression sédimentaire d'un cycle de précession d'une durée moyenne de 21 ka (Huang et al., 1993 ; Giraud, 1995 ; Giraud et al., 1995). Ainsi ces différents auteurs hiérarchisent les coupes en séquences composées de paquets de 4 à 5 séquences élémentaires (couplets marno-calcaire), et pouvant être l'expression de cycles d'excentricité. Cependant cette méthode basée sur la description des couplets bancs-interbancs est très discutable car elle se base sur l'individualisation visuelle des bancs et interbancs. Hors, spatialement dans le Bassin Vocontien certains bancs se dédoublent où au contraire disparaissent pouvant entraîner un biais dans l'estimation de la durée. Par ailleurs en fonction des effets d'érosion différentielle le critère de définition d'un banc est parfois discutable. C'est particulièrement le cas dans la zone à *S. verrucosum*, composée d'une passée très marneuse et où l'individualisation bancs-interbancs est très difficile à mettre en évidence. La différence dans les durées obtenues (4,7 vs 6,45 Ma : Duchamp-Alphonse, 2006 ; Gréselle et Pittet, 2010) (**Figure 1-19**) en utilisant cette méthode pourrait exprimer cette difficulté dans la hiérarchisation des bancs-interbancs. Ainsi, le développement des méthodes par analyses spectrales et traitement mathématique du signal a permis d'apporter des résultats plus fiables. Les analyses spectrales réalisées sur des séquences de l'Atlantique centrale et du Bassin Vocontien ont permis à Huang et al. (1993) de proposer une durée minimale de 5,9 Ma pour le Valanginien. Plus récemment, dans le même bassin à partir de l'analyse spectrale des teneurs en CaCO_3 de la coupe d'Angles, Giraud et al. (1995) ont proposés une durée de 7,04 Ma pour le Valanginien. Dans le Bassin de la Ombria Marche (Italie), sur une coupe composite, l'analyse spectrale sur le signal en $\delta^{13}\text{C}$ de la roche totale a permis à Sprovieri et al. (2006) d'estimer une durée de 6,9 Ma pour cet étage. Enfin tout récemment l'analyse spectrale sur le signal en gamma ray de plusieurs coupes de références dans le Bassin Vocontien a permis d'établir une nouvelle durée de 5,08 Ma pour le Valanginien (Martinez et al., 2013) (**Figure 1-19**).

Les différentes échelles des temps géologiques pour le Crétacé inférieur montrent de larges différences dans la durée et l'âge des limites du Valanginien. Ainsi l'âge de la limite Berriasien–Valanginien est compris entre 140,7 et 128 Ma. L'âge de la limite Valanginien–Hauterivien est compris entre 136,4 et 121 Ma. Selon les échelles de temps, l'activité volcanique associée à la mise en place de la province du Paraná-Etendeka se produirait soit au Berriasien, soit au Valanginien, soit à l'Hauterivien. Ainsi il est difficile si ce n'est impossible de relier la mise en place de la province volcanique à l'épisode Weissert enregistré à la transition Valanginien inférieur–supérieur. Récemment l'hypothèse d'un forçage volcanique à l'origine de l'épisode Weissert a même été sévèrement remise en question.

1.5. Problématique scientifique et objectifs de la thèse

1.5.1. Problématique scientifique

Cette synthèse bibliographique met en avant de nombreuses interrogations sans réponse dans l'état actuel des connaissances. Ces questions sont présentées ci-dessous. Elles représentent de près ou de loin, les problématiques de ce travail de thèse.

-L'hypothèse généralement retenue dans la littérature (malgré des interrogations de plus en plus prononcées, Barbarin et al., 2012 ; Martinez et al., 2013) est que la mise en place de la province magmatique du Paraná-Etendeka joue un rôle déclencheur dans les changements paléoenvironnementaux enregistrés au Valanginien. Cependant en l'absence d'une échelle de temps robuste pour le Crétacé inférieur il est impossible de démontrer directement la relation entre volcanisme et changements environnementaux (paragraphe 1.4). Un des problèmes majeurs est l'absence d'estimations de durées de ces changements environnementaux. Ce point est pourtant crucial afin de mieux contraindre la relation entre facteur(s) déclenchant(s) et dynamique des échanges entre hydrosphère-atmosphère-lithosphère-biosphère. Ainsi de nombreuses questions restent en suspens :

Quel est le facteur déclenchant des changements environnementaux enregistrés au Valanginien ? Plus particulièrement, est ce qu'une augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère par l'activité volcanique du Paraná-Etendeka peut expliquer la mise en place d'un climat à effet de serre au Valanginien ? Quelle est la dynamique des interactions entre facteur déclenchant, perturbation du cycle du carbone et conséquences environnementales ? Quelle est la durée de l'épisode Weissert ? Peut-on parler d'événement rapide (ou non) ?

-A l'opposé des deux autres grandes perturbations du cycle du carbone enregistrées au Crétacé à l'Aptien inférieur et à la transition Cénomanién-Turonien, l'épisode Weissert se distingue par l'absence d'enfouissement de matière organique dans les bassins océaniques (paragraphe 1.3.2.3). Pour le Valanginien, certains auteurs suggèrent que la perturbation du cycle du carbone serait la conséquence d'un stockage important de la matière organique sur le continent. De ce fait cette différence majeure soulève quelques questions :

Comment expliquer l'absence de conditions anoxiques et de dépôts riches en matière organique dans le domaine marin, au cours du Valanginien, alors qu'une perturbation majeure du cycle du carbone est enregistrée à l'échelle du globe et semble similaire aux perturbations de l'Aptien inférieur et du Cénomanién-Turonien ? Ces absences peuvent-elles être associées à des différences dans les facteurs déclenchant les changements environnementaux ? Peuvent-elles

être associées à des différences dans la dynamique des échanges entre hydrosphère-atmosphère-lithosphère-biosphère au Valanginien ?

-Récemment, de nombreuses études sédimentologiques, géochimiques et minéralogiques semblent attester de rapides changements climatiques pendant le Valanginien. En domaine téthysien cela se marquerait notamment par l'enregistrement d'un refroidissement dans la zone à *S. verrucosum* (Valanginien supérieur ; Pucéat et al., 2003 ; McArthur et al., 2007 ; Barbarin et al., 2012). Ces conditions sembleraient être associées à la mise en place de conditions sub-glaciaires aux hautes latitudes. Cependant, si les changements paléoenvironnementaux du domaine téthysien semblent bien documentés au Valanginien, le manque d'études paléoclimatiques aux moyennes et hautes latitudes ne permet pas d'attester de manière robuste, d'un refroidissement à l'échelle du globe. Par ailleurs de nouvelles données géochimiques sembleraient au contraire, indiquer la mise en place aux moyennes et hautes latitudes, d'un climat à effet de serre stable tout au long du Valanginien (paragraphe 1.3.3). Ainsi, bons nombres d'interrogations restent en suspens sur les changements climatiques à l'échelle globale :

Le Valanginien est-il marqué par des variations climatiques rapides à toutes les latitudes ? Est ce qu'une phase plus froide peut entraîner la mise en place de conditions sub-glaciaires au Valanginien, si oui avec quelle étendue ? A l'inverse, est ce que l'enregistrement d'un climat chaud et stable aux hautes et moyennes latitudes est incompatible avec l'enregistrement de changements climatiques rapides dans le domaine téthysien ? Peut-on mettre en évidence des ceintures climatiques pendant le Valanginien ? Si oui, le gradient thermique latitudinal était-il moins prononcé au Valanginien qu'à l'actuel ?

1.5.2. Objectifs de la thèse

La thématique centrale de cette thèse est de mieux appréhender les changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques affectant le Valanginien, à l'échelle locale, régionale et globale. Pour ce faire, 3 axes de recherches sont développés sur la base d'une approche multi-analytique, couplant des analyses sédimentologique, cyclostratigraphique, biostratigraphique, minéralogique et géochimique. Par ailleurs chacun de ces axes de recherche est abordé avec un souci de comparaison avec les deux grandes perturbations du cycle du carbone, enregistrée au Crétacé : à l'Aptien inférieur et au Cénomaniens–Turonien. Plus particulièrement il s'agit de :

1) **Etablir un modèle d'âge robuste pour le Valanginien** : Plus particulièrement cet axe vise : (i) à proposer une calibration astronomique de l'épisode Weissert dans le but de discuter de la dynamique globale du cycle du carbone au Valanginien et (ii) d'estimer la durée du Valanginien. Ce travail se

basera sur une approche combinant à la fois une étude (i) biostratigraphique, (ii) géochimique et (iii) cyclostratigraphique.

2) Reconstruire les variations paléoenvironnementales et paléoclimatiques sur la marge nord-ouest téthysienne : cette deuxième thématique de recherche vise à restituer à l'échelle régionale, les conditions d'hydrolyse des régions sources, les changements des apports détritiques et des teneurs en nutriments dans le Bassin Vocontien. Pour cela cette thématique sera décomposée en deux sous-parties. Dans la première sous-partie, sur la base de la calibration astronomique du Valanginien, des flux terrigènes et des flux de nutriments seront calculés pour la première fois ; les variations temporelles de ces flux seront par ailleurs discutées afin de déterminer les facteurs forçants pouvant être à l'origine de telles variations. Enfin la deuxième sous-partie traitera des signaux minéralogiques et géochimiques à l'échelle d'un bassin dans le but de discriminer l'impact des processus locaux et régionaux sur les archives sédimentaires. Pour aborder cet axe, une approche couplant des analyses minéralogiques (cortège argileux et roche totale) et géochimiques (éléments majeurs et en traces, teneurs en phosphore et signal de $\delta^{18}\text{O}$ sur roche totale) seront effectuées.

3) Réaliser une synthèse des données minéralogiques et géochimiques pour une meilleure compréhension des processus locaux versus globaux : cette troisième thématique de recherche vise à mieux contraindre le climat du Valanginien à l'échelle du globe. L'objectif est de reconstruire les conditions d'hydrolyses et les températures océaniques à toutes les latitudes. Ce travail se base sur une approche couplant (i) des nouvelles données minéralogiques (cortège argileux) et géochimiques ($\delta^{13}\text{C}$) obtenues aux hautes latitudes de l'hémisphère sud et (ii) une synthèse bibliographique exhaustive des données minéralogiques (cortège argileux) et géochimiques (TEX_{86} , $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) existantes.

2. Sites d'études, matériel et méthodes

2.1. Choix des coupes étudiées

Pour répondre aux problématiques scientifiques mises en évidence précédemment pour le Valanginien, deux bassins sédimentaires ont été sélectionnés : le Bassin Vocontien, situé en domaine tropical (25-30°N) ; et la plaine Argo, située aux hautes latitudes de l'hémisphère Sud (55-60°S) au large de l'Australie (**Figure 2-1**). Dans le Bassin Vocontien, les coupes d'Orpierre et La Charce/Arnayon ont été étudiées. Dans la plaine Argo, le site ODP 765C a été choisi.

Le Bassin Vocontien (domaine nord-ouest téthysien) est dominé par une sédimentation mixte, représentée par des carbonates biogéniques et du matériel terrigène qui se matérialisent sur le terrain, par des alternances marno-calcaires (Cotillon et al., 1980). Le cadre paléogéographique, biostratigraphique et tectonique du bassin ont été très bien contraints pour la période du Crétacé inférieur (e.g. Cotillon, 1984 ; Dercourt et al., 1993 ; Masse, 1993 ; Bulot et Thieuloy, 1994 ; Baudin et al., 1999 ; Reboulet et al., 2006). Les coupes étudiées, La Charce/Arnayon et Orpierre, ont été sélectionnées dans les parties occidentale et centrale du bassin (partie ouest du domaine), où il a été démontré que l'impact diagénétique sur les séries sédimentaires était plutôt modéré (Deconinck et Debrabant, 1985). Par ailleurs elles représentent des parties peu étudiées d'un point de vue minéralogique et géochimique (Deconinck et al., 1985 ; Fesneau, 2008 ; Gréselle et al., 2011). L'étude des coupes d'Orpierre et de La Charce/Arnayon permettra de reconstituer les conditions d'hydrolyse sur le continent et d'étudier les apports détritiques dans le bassin sous l'influence directe des variations paléoclimatiques. Une étude cyclostratigraphique sera faite au préalable sur la coupe d'Orpierre afin de fournir un calage temporel précis à l'étude.

Le deuxième bassin sédimentaire sélectionné est la plaine abyssale Argo, où le site ODP 765C a été choisi. Une synthèse bibliographique de l'ensemble des sites ODP/DSDP recouvrant le Valanginien a été effectuée (voir Annexes 2). Chaque site a ainsi été épluché de manière détaillée d'un point de vue lithologique, biostratigraphique, et paléogéographique (voir Annexes 2). Notre choix s'est porté sur l'étude du site ODP 765C, car le Valanginien est représenté par une série d'une soixantaine de mètres, très bien contrainte biostratigraphiquement. De plus, il offrait une position paléogéographique idéalement placée, aux hautes latitudes de l'hémisphère sud pendant le Valanginien ; ce qui nous permet d'aborder la problématique des changements paléoenvironnementaux à l'échelle du globe.

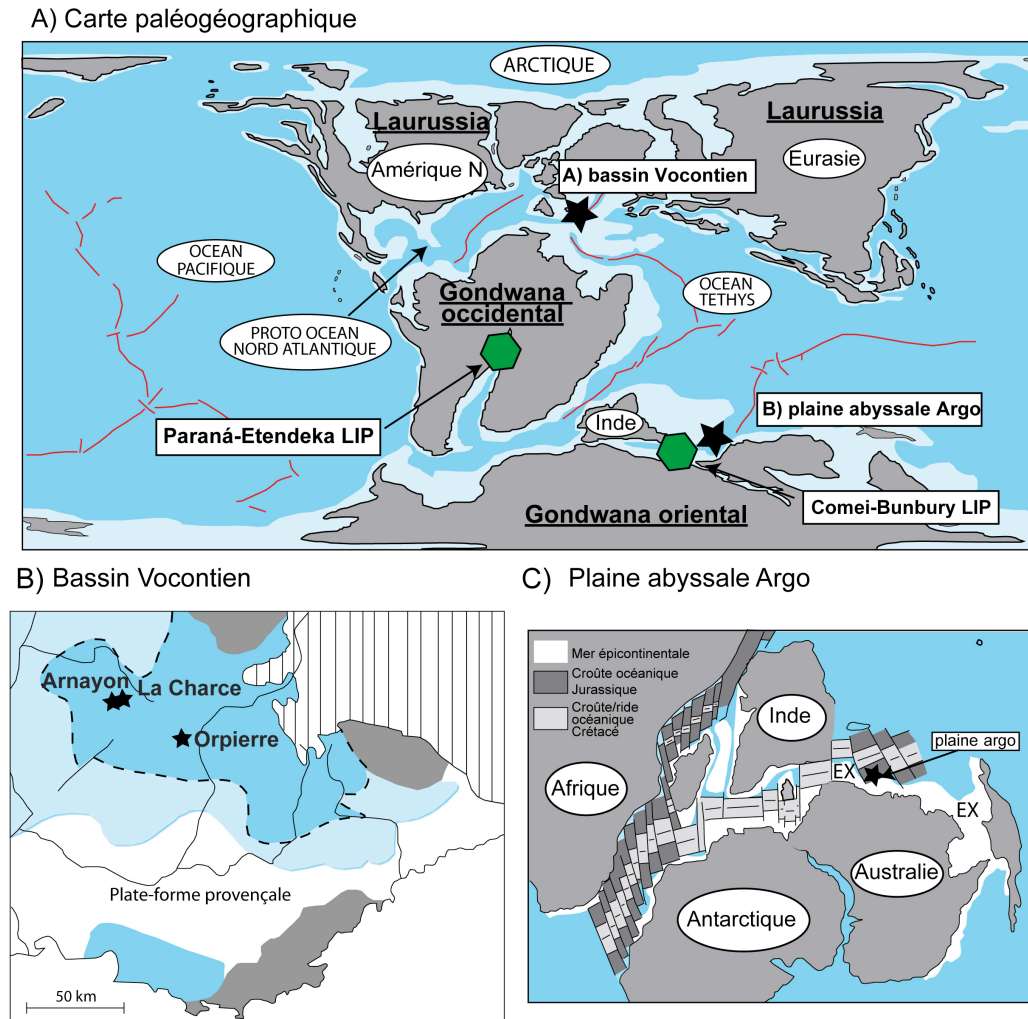


Figure 2-1 : A) Carte paléogéographique au Crétacé inférieur (Blakey, 2006). B) Cartes paléogéographiques et localisation des coupes étudiées dans cette étude : le Bassin Vocontien (modifié d'après Cotillon et al., 1980) et C) la plaine abyssale Argo (modifié d'après Schettlno et Scotese, 2001).

2.2. Sites d'études

2.2.1. Le Bassin Vocontien (domaine NW téthysien)

2.2.1.1. Historique et localisation géographique

Au Crétacé inférieur, le sud-est de la France est caractérisé par une sédimentation marine généralisée. Dès la fin du XIX^{ème} siècle, l'analyse d'alternances marno-calcaires à céphalopodes a permis à Paquier (1900) d'utiliser le terme de « fosse Vocontienne » pour décrire le bassin au centre de cette zone. Pour cela, il utilisa ce nom en référence à l'ancienne peuplade des « Voconces » (fédération de peuples Gaulois) établie dans la région de Vaison la Romaine. Le Bassin Vocontien est localisé dans le sud-est de la France, et s'étend sur les départements de la Drôme, des Hautes-Alpes, des Alpes de Haute-Provence et de l'Isère. Ce bassin correspond aux chaînes subalpines méridionales

(Diois, Baronnies, arcs de Digne et de Castellane). Il est limité au nord par la vallée de la Drôme, au sud, par l'axe Ventoux-Lure qui va au delà de la vallée du Rhône dans le domaine Ardéchois (Cotillon et al., 1980). D'un point de vue géologique il est délimité au nord par les affleurements du Jura, à l'ouest par le Massif Central et à l'est par l'accident pennique des Alpes (**Figure 2-2**). Il peut être ainsi décomposé en un domaine occidental comprenant le Diois et les Baronnies et un domaine oriental défini par le Bochaîne, le Gapençais et les arcs subalpins de Digne et de Castellane (Cotillon et al., 1980). La série sédimentaire dominante se compose de terrains d'âge Jurassique terminal à Crétacé inférieur (**Figure 2-2**). Est exclue de cette surface, la ceinture dite de « talus » où les sédiments sont envahis de petits débris bioclastiques.

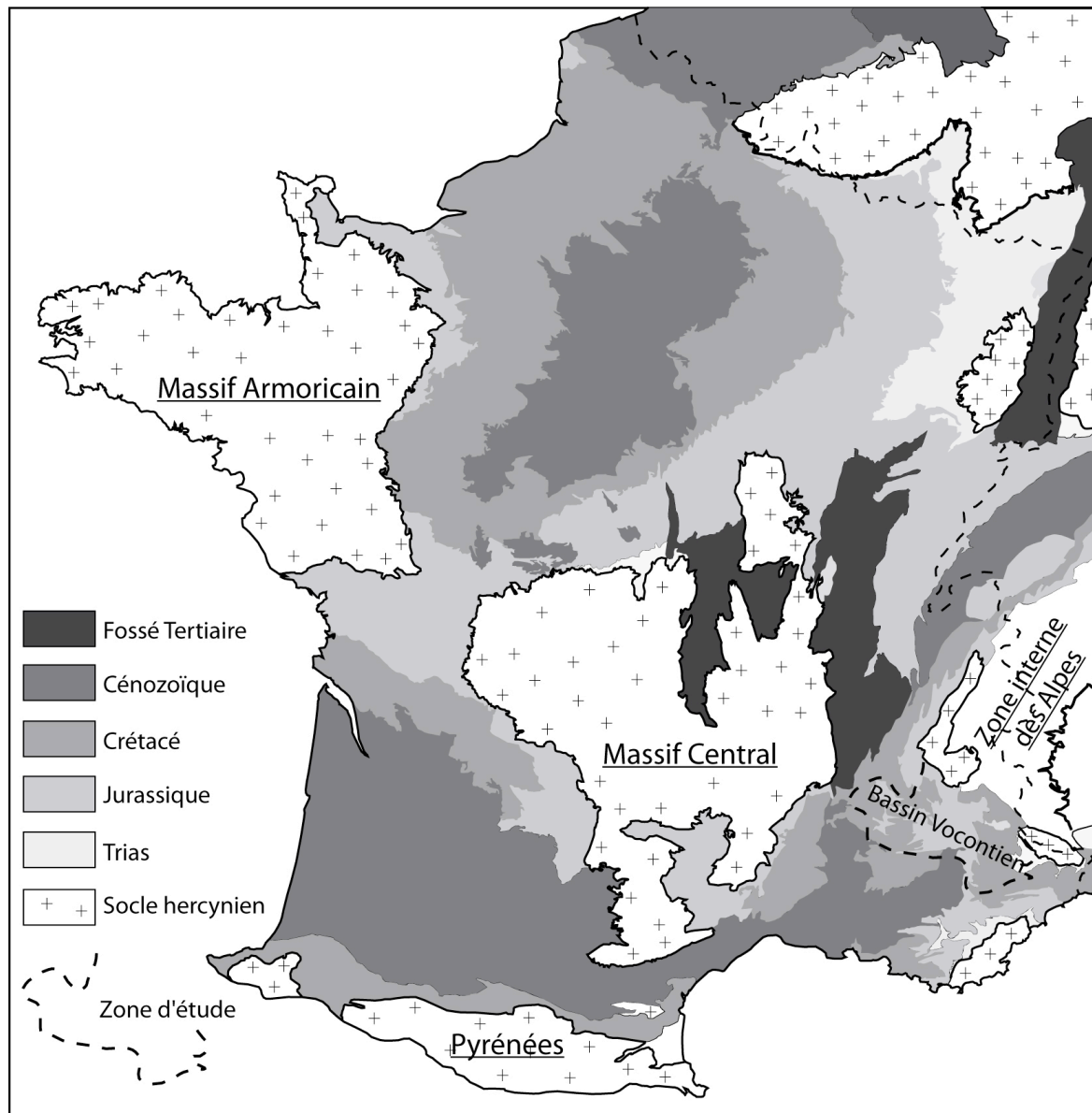


Figure 2-2 : Localisation géographique du Bassin Vocontien (modifié d'après la carte géologique de France au 1/1000000).

2.2.1.2. Cadre paléogéographique, stratigraphique et paléostructural

Au Crétacé inférieur le Bassin Vocontien est une aire de sédimentation hémipélagique peu profonde localisée à une paléolatitude de 25–30°N en domaine tropical (Dercourt et al., 1993). Il est entouré de trois plates-formes carbonatées avec au nord la plate-forme jurassienne, à l'ouest la plate-forme ardéchoise et au sud la plate-forme provençale (Dercourt et al., 1986 ; Masse, 1993) (**Figure 2-3**). Profond de quelques centaines de mètres (Donze, 1979 ; Wilpshaar et al., 1997) il est connecté à la Téthys-Ligurienne à l'est, ce qui favorise les communications et les échanges entre les faunes téthysiennes et boréales par l'intermédiaire du corridor de Pologne (Mutterlose, 1991 ; Reboulet et al., 1992 ; Reboulet et Atrops, 1995 ; Williams et Bralower, 1995). De nombreuses zones émergées encadrent le bassin, c'est le cas au sud du bloc Corso-Sardaigne, à l'ouest du Massif Central, au nord des Vosges et de la chaîne Brabant-Renish-Bohemia (Dercourt et al., 1986 ; Ziegler, 1988), toutes pouvant être des sources potentielles de matériel terrigène (Adatte, 1988 ; Bréhéret, 1994).

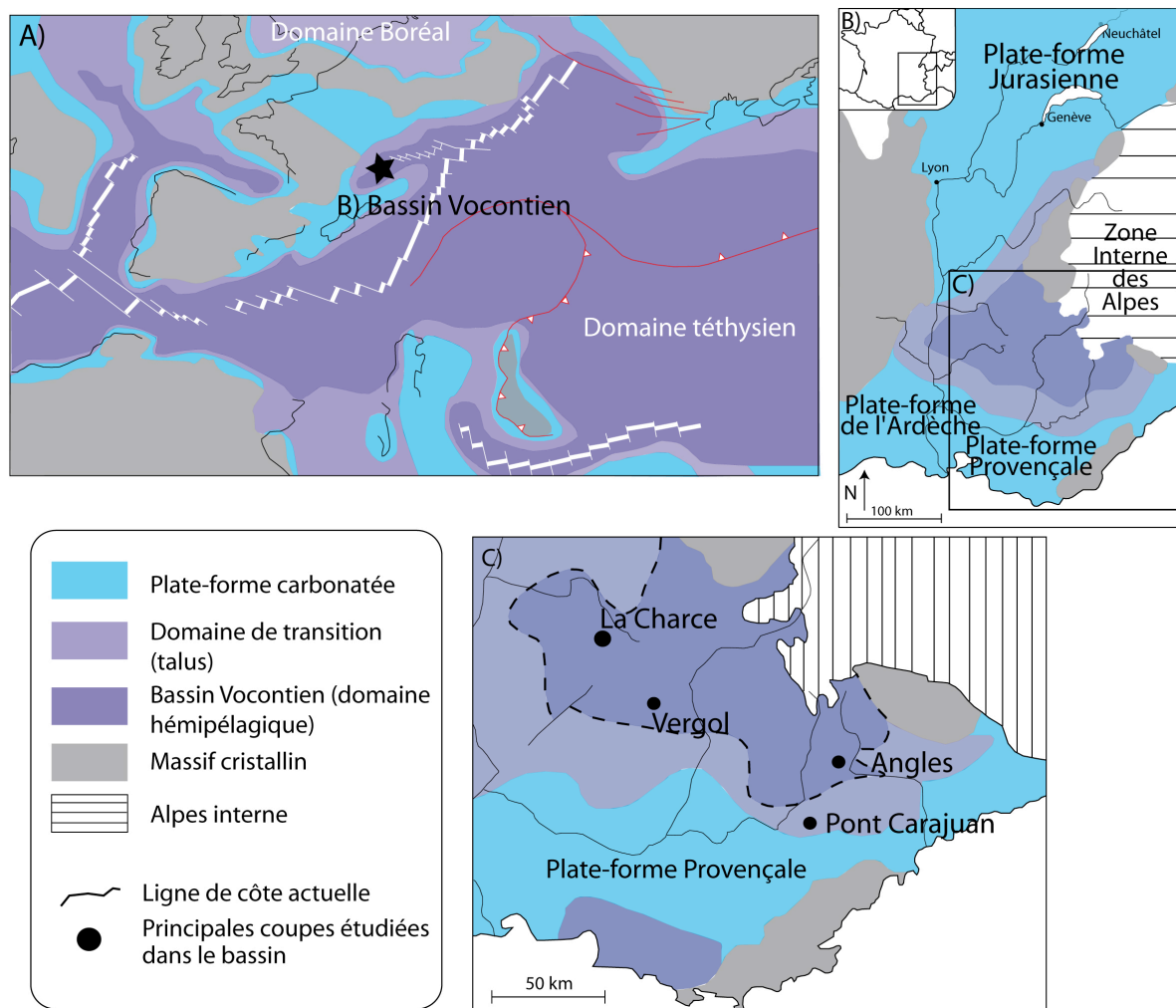


Figure 2-3 : A) Localisation du Bassin Vocontien dans le domaine Nord-Ouest téthysien (modifié d'après Dercourt et al., 2000), B) Localisation du Bassin Vocontien (modifié d'après Ferry, 1991) et C) carte paléogéographique du Bassin Vocontien (modifié d'après Cotillon et al., 1980).

Dès la fin du Trias, le régime tectonique de type extensif, en relation avec l'ouverture de la Téthys (rift orienté Est-Ouest), initialise la formation du Bassin Vocontien. Au Crétacé inférieur, celui-ci représente alors un bassin intracratonique, structuré par un réseau de failles d'orientation NW-SE et WSW-ENE, générant une structure en blocs basculés (Cotillon, 1985) (**Figure 2-4**). Les failles majeures sont localisées principalement dans la partie occidentale, correspondant aux grands accidents Ventoux-Lure et Nord-provençale. L'architecture du bassin est alors délimitée par un système de sillons et de canyons qui forment des paléovallées sous-marines (Joseph et al., 1988, 1989) (**Figure 2-4**). Cette vaste organisation canalise la distribution des dépôts sédimentaires, et notamment des dépôts gravitaires carbonatés (slump, coulées de débris) (Ferry, 1976 ; Beaudoin, 1977 ; Le Doeuff, 1977 ; Beaudoin et al., 1987 ; Joseph et al., 1988).

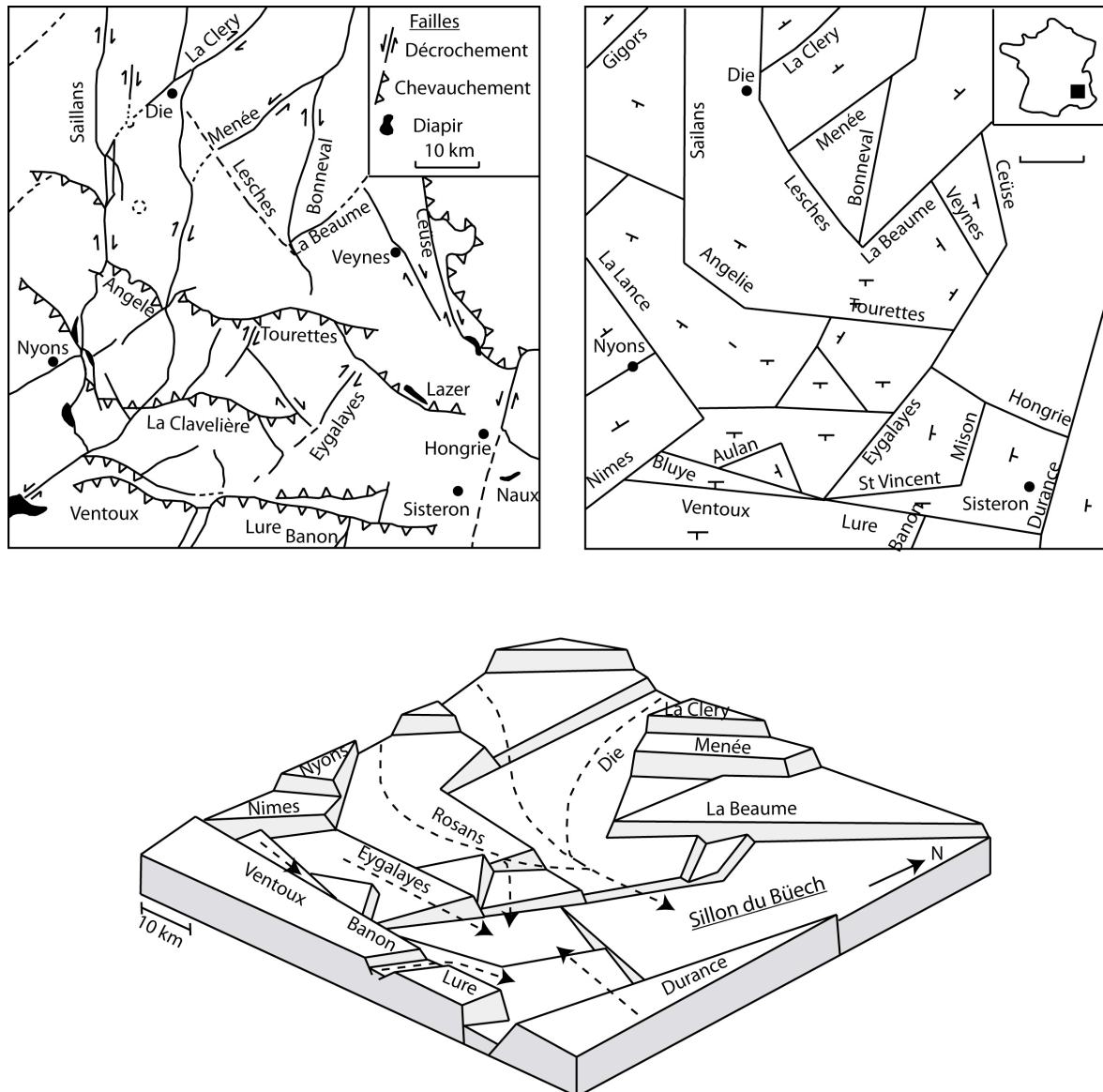


Figure 2-4 : Schéma structural du Bassin Vocontien et bloc diagramme schématique de la structure du bassin au Crétacé inférieur (modifié d'après Joseph et al., 1989).

2.2.1.3. Contexte sédimentologique et géologique

L'histoire sédimentaire du Bassin Vocontien est celle d'un comblement progressif qui se réalise par étapes, entrecoupées par des périodes marquées par des phases d'approfondissement (**Figure 2-5**). Ce comblement, durant le Mésozoïque, se réalise par une progradation des faciès carbonatés depuis les plates-formes périphériques (Beaudrimont et Dubois, 1977) (**Figure 2-5**). Deux phases successives sont identifiées au Crétacé inférieur : la première au Berriasien–Valanginien et la deuxième au Barrémien–Aptien. Ces phases sont entrecoupées par un approfondissement modéré à l'Hauterivien. Dans le Bassin Vocontien la série sédimentaire, d'âge Trias–Campanien, peut atteindre 8000 m d'épaisseur (Beaudrimont et Dubois, 1977).

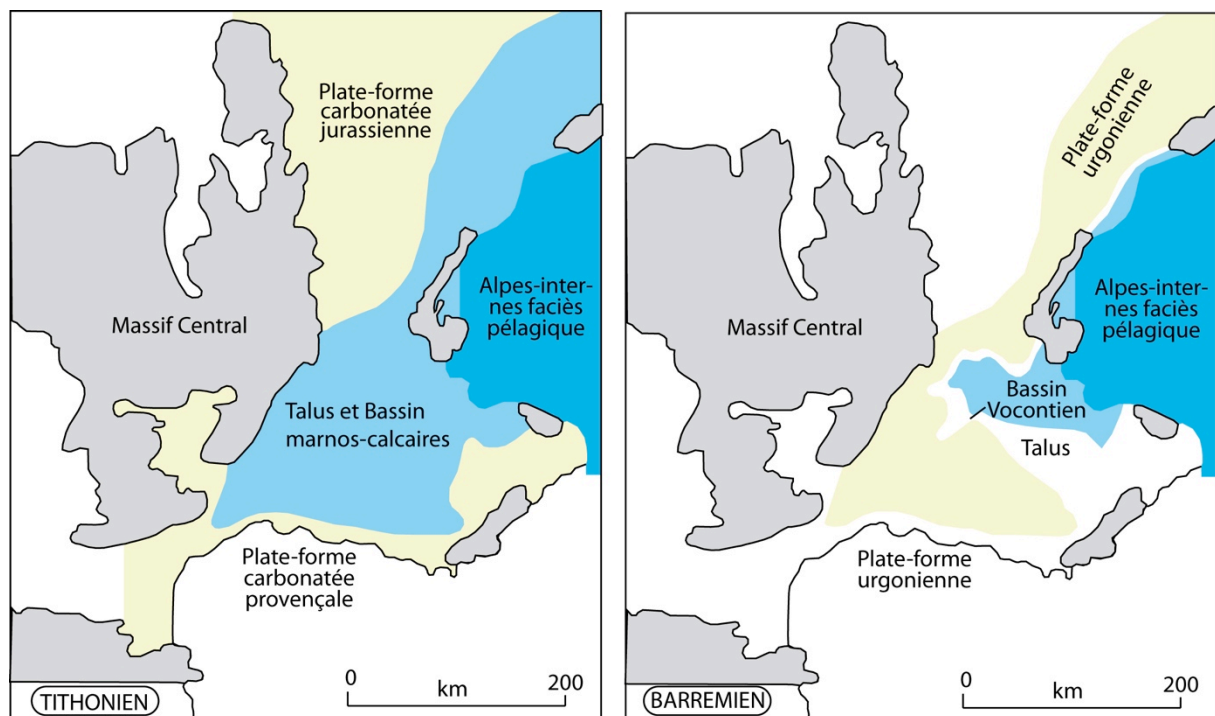


Figure 2-5 : Evolution du domaine Vocontien pendant l'intervalle Tithonien/Barrémien (adapté d'après Ferry, 2005).

Jusqu'au Tithonien, la zone profonde du Bassin Vocontien est assez vaste, avec l'extension maximum des faciès de bassin au Bathonien–Oxfordien qui est alors représentée par les faciès de Terres Noires (Cotillon, 1985). Dès la fin du Jurassique, l'évolution de l'océan téthysien est modifiée par le début de l'accrétion océanique dans le proto-océan atlantique sud. Du Kimméridgien supérieur jusqu'au Berriasien inférieur, la sédimentation est surtout marquée par le développement de systèmes bréchiques associés à la mise en place de systèmes turbidites et de coulées boueuses (Beaudoin, 1977 ; Atrops et Ferry, 1987 ; Beaudoin et al., 1987). Dès le Berriasien supérieur et jusqu'à l'Hauterivien, la sédimentation s'organise en série alternantes marno-calcaires (Cotillon et al., 1980). Ces séries sont organisées en un agencement cyclique binaire dont le motif se caractérise lithologiquement par la

succession de bancs micritiques à des interbancs marneux. Plus particulièrement, les séries du Valanginien se divisent en faisceaux repères qui se corrélaient parfaitement banc à banc, à l'échelle du bassin sur une superficie de 12000 km² (Cotillon et al., 1980).

Ainsi de nombreuses études se sont focalisées sur l'étude de ce motif lithologique répétitif au Valanginien. Dans le détail, 4 sous ensembles lithologiques peuvent être distingués :

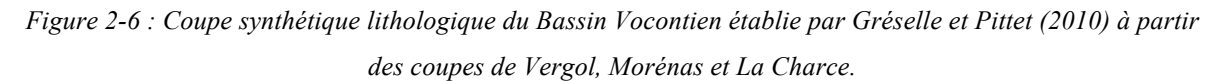
- les bancs calcaires micritiques, marqués par des teneurs en CaCO₃ supérieur à 90%.
- les bancs calcaires-marneux, marqués par des teneurs en CaCO₃ autour de 80%.
- les bancs marno-calcaires, marqués par des teneurs en CaCO₃ comprises entre 60 et 80%.
- les interbancs marneux plus ou moins carbonatés, marqués par des teneurs en CaCO₃ comprises entre 40 et 70%.

Cette sédimentation classique marno-calcaire peut être perturbée par des remaniements de type glissements synsédimentaires (phénomène de slumping).

A la suite des très nombreux travaux de terrains, effectués dans les années 60–70 (Moullade, 1966 ; Cotillon, 1971 ; Thieuloy, 1977), la lithologie du Valanginien en domaine hémipélagique a pu être décomposée en plusieurs points repères (**Figure 2-6**). L'intervalle de temps entre les zones à ammonite *S. boissieri* et *B. campylotoxus* (Berriasien supérieur–Valanginien inférieur) se caractérise par une alternance régulière de bancs calcaires et d'interbancs marneux. Dans cet intervalle, les bancs calcaires micritiques représentent une épaisseur décimétrique globalement constante. Cette sédimentation très carbonatée évolue par la suite en devenant beaucoup plus marneuse dans la zone ammonite à *S. verrucosum* (Valanginien supérieur) (**Figure 2-6**). La lithologie s'organise ensuite en faisceaux constitués par l'enchaînement serré de plusieurs bancs très carbonatés et séparés les uns des autres par des passées beaucoup plus marneuses. Ces faisceaux aux nombres de 4 s'enregistrent dans le Valanginien supérieur et sont corrélaibles à l'échelle du bassin (Cotillon et al., 1980) :

- la Tétrade (faisceau T) (Thieuloy, 1977), localisée à la transition des zones à ammonite *B. campylotoxus* à *S. verrucosum* (limite Valanginien inférieur–Valanginien supérieur)
- le faisceau « à *Pronecostatum* » (Faisceau P), dans la zone ammonite *S. verrucosum* la transition entre les sous-zones ammonites *S. verrucosum* et *K. pronecostatum*.
- le faisceau Médian (Faisceau V), très carbonaté, à la transition entre les zones ammonite à *S. verrucosum* et *N. peregrinus*.
- le faisceau à « *Nicklesi* » (Faisceau N), dans la zone à ammonite *N. peregrinus* à la transition entre les sous-zones à ammonite *N. peregrinus* et *O. nicklesi*.

La partie terminale du Valanginien est caractérisée par le retour à une sédimentation plus carbonatée. C'est particulièrement le cas à l'Hauterivien où les bancs calcaires redeviennent très épais (**Figure 2-6**).



2.2.1.4. Contexte biostratigraphique

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, de nombreux paléontologues français ont tenté de mettre au point une répartition temporelle des principaux groupes de fossiles afin de subdiviser le Valanginien en zones et sous-zones. Cela commence avec Lory en 1898 (**Tableau 2-1**) qui subdivisa le Valanginien du domaine Vocontien en 2 zones à ammonites : la zone à *Duvalia lata* et la zone à *Hoplites neocomiensis*. A noter que cet auteur subdivise déjà le Valanginien en un Valanginien inférieur et un Valanginien supérieur reconnaissant également le niveau à *Saynoceras verrucosum* (**Tableau 2-1**). Les travaux de Paquier (1900) et Kilian (1907) proposent à leur tour une subdivision (**Tableau 2-1**). Ainsi Paquier (1900) place au toit du Valanginien les calcaires marneux à *Hoplites*. Kilian fut le premier à isoler la partie supérieure des marnes valanginiennes plus ou moins calcaires. A l'opposé de Lory et Paquier cet auteur ne considère pas le Berriasien comme un étage indépendant mais l'intègre dans le Valanginien inférieur, découpant ainsi cet étage en 3 sous-étages (inférieur-moyen-supérieur). Comme abordé plus haut, à la suite de la session du colloque sur le Crétacé inférieur en France (1963) le découpage biostratigraphique du Valanginien s'est largement affiné (Moullade, 1966).

Lory (1898)			
<u>Valanginien inférieur</u>	Zone à <i>Duvalia lata</i> <i>Hoplites pexiptychus</i>		
<u>Valanginien supérieur</u>	Zone à <i>Hoplites neocomiensis</i> var.	<i>H. gr. regalis</i> et <i>amblygonius</i> ; <i>Saynoceras verrucosum</i>	Niveau <i>Saynoceras verrucosum</i>
			Niveau <i>Hoplites cf. longinodus</i>
Paquier (1900)			
<u>Valanginien inférieur</u>	Zone à <i>Duvalia conica</i> <i>Hoplites pexiptychus</i>		
<u>Valanginien supérieur</u>	Zone à <i>Duvalia emerici</i> et <i>Saynoceras verrucosum</i>	Marnes Valanginiennes supérieures	
		Calcaires marneux à <i>Hoplites</i>	
Killian (1907)			
<u>Valanginien inférieur</u>	(=Berriasien): zone à <i>Hoplites (Thurmannia) Boissieri</i>		
<u>Valanginien moyen</u>	zone à <i>Duvalia conica</i> , <i>D. lata</i> et <i>Hoplites (Kilianella Roubaudianus)</i>		
<u>Valanginien supérieur</u>	zone à <i>Duvalia emerici</i> et <i>Saynoceras verrucosum</i>		

Tableau 2-1 : Historique des subdivisions biostratigraphiques du Valanginien (d'après Moullade, 1966).

Depuis le colloque de 1963 et la nécessité de redéfinir une biozonation pour le Valanginien il a fallu plus de 25 ans pour aboutir à un consensus autour de l'utilisation d'une zonation standard du Crétacé de la Téthys méditerranéenne (Bulot et al., 1992). Les différences majeures apparaissent quant à la position et à la zonation des différents étages, liées à un manque de définition des biozones à ammonites utilisées, un manque de révision taxonomique, ou encore par l'absence d'études sur la relation faunes et faciès (Bulot et al., 1992). A partir de ce constat, de nouvelles zonations ont été proposées, spécifiquement valables pour le Sud-Est de la France. Après les premiers travaux (Bulot et al., 1992 ; Bulot et Thieuloy, 1993) Bulot et Thieuloy (1994) firent une synthèse du Valanginien de la Téthys méditerranéenne permettant l'individualisation d'associations fauniques élémentaires dans le Valanginien du Sud-Est de la France. Ces auteurs redéfinissent les unités stratigraphiques conduisant à reconsidérer les limites des étages et sous étages avec entre autre, la limite Berriasien–Valanginien, placée à la base de la zone à *T. pertransiens* et le sommet de la zone à *K. inostranewi* qui marque la limite Valanginien inférieur–Valanginien supérieur (**Tableau 2-2**). Ils concluent en disant que la succession vocontienne est l'outil stratigraphique le plus puissant pour les corrélations à large échelle. Parallèlement un autre schéma de zonation a été proposé par Reboulet (1996) et Reboulet et Atrops (1999) qui incluent les zones à *T. otopeta* et *A. radiatus* au Valanginien. Cette dernière est partiellement reprise par le groupe de travail « groupe Kilian » lors du meeting international réunissant le groupe de travail des ammonites du Crétacé inférieur et la sous commission sur la stratigraphie du Crétacé à Lyon (2002). L'objectif de ce groupe de travail est de construire une zonation standard des ammonites pour les séries du Crétacé inférieur. Ce groupe de travail aboutit à la construction d'une nouvelle biozonation (Hoedmaker et al., 2003 ; Reboulet et al., 2006) qui se marque par le positionnement de la sous-zone à *T. otopeta* dans le Berriasien supérieur, la définition du Valanginien inférieur en deux zones (*T. pertransiens* et *B. campylotoxus*), la réduction de la zone à *S. verrucosum* par rapport à l'échelle de Bulot et Thieuloy (1994) et l'adoption des zones à *N. peregrinus* et *T. furcillata* (**Tableau 2-2**). Le Valanginien est également subdivisé biostratigraphiquement par les nannofossiles calcaires qui représentent au Crétacé inférieur les plus importants producteurs de carbonates (Noël et Busson, 1990 ; Busson et Noël, 1991). Le découpage biostratigraphique est nettement moins bien précis que celui proposé par les ammonites avec une biozonation en deux zones. Deux zonations biostratigraphiques ont été proposées, il s'agit d'une part des zones NK2–NC4 définies par Bralower et al (1995) et d'autre part les zones CC2–CC4 définies par Applegate et Bergen (1986) (**Tableau 2-2**).

La limite Berriasien–Valanginien n'a pas été ratifiée par la sous-commission de stratigraphie du Crétacé de l'Union Internationale des Sciences Géologiques. Les membres du groupe de travail depuis le symposium de Bruxelles en 1995, et le congrès international de Florence en 2004, considèrent que la première occurrence de *Calpionellites darderi* (calpionelles) est le critère préférentiel pour la définir. En effet *C. darderi* est facilement identifiable et très bien préservée dans l'enregistrement sédimentaire. Elle se répartie également sur un vaste domaine géographique, dans les

faciès hémipélagiques/pélagiques du domaine nord-ouest téthysien, au Mexique ou en Anatolie. De plus sa première occurrence coïncide avec la base de la zone à ammonite *T. pertransiens*, juste en dessous de la première occurrence des nannofossiles calcaires *C. oblongata* (Allemann et Remane, 1979 ; Company et Travera, 1982 ; Bulot et al., 1996 ; Aguado et al., 2000 ; Petrova et al., 2011).

Etages		Ammonites		Nannofossiles calcaires							
		Bulot et Thieuloy, 1994	Hoedemaker et al., 2003 Reboulet et al., 2006	Zones	Sous Zones		Zones	Sous Zones			
Valanginien	Supérieur	<i>T. callidiscus</i>	<i>T. furcilata</i>	NC4	a	Ca. oblongata ↓ R. wisei ↓ LCO T. verenae	CC4	a	E. striatus		
		<i>C. trinodosum</i>						b			
		<i>N. peregrinus</i>		b							
		<i>S. verrucosum</i>									
	Inférieur	<i>K. inostranewi</i>	<i>B. campylotoxus</i>	NK3	a		Ca. oblongata	CC3	a	E. windii	
		<i>O. stephanophorus</i>									
		<i>T. pertransiens</i>	<i>T. pertransiens</i>	NK2	b			CC2	b		

Tableau 2-2 : Biozonations à ammonites et nannofossiles calcaires existant pour le Valanginien (zonation pour les nannofossiles calcaires de NK : Bralower et al., 1995 ; CC : Applegate et Bergen, 1986).

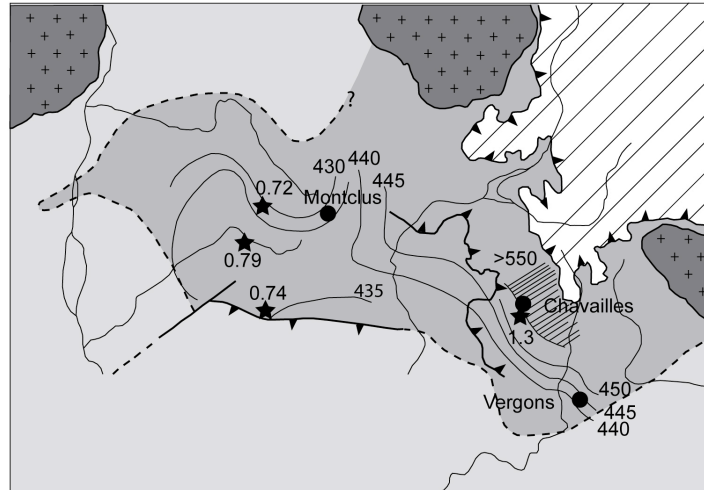
2.2.1.5. Contexte diagénétique

L'impact diagénétique sur la sédimentation du Bassin Vocontien a fait l'objet d'études approfondies basées sur l'évolution des cortèges argileux et sur des analyses rock-eval indiquant le degré de maturation de la matière organique (Dunoyer de Segonzac et al., 1966 ; Dunoyer de Segonzac et Albas, 1976 ; Deconinck et Chamley, 1983 ; Ferry et al., 1983 ; Deconinck et Debrabant, 1985 ; Levert et Ferry, 1988 ; Levert, 1991).

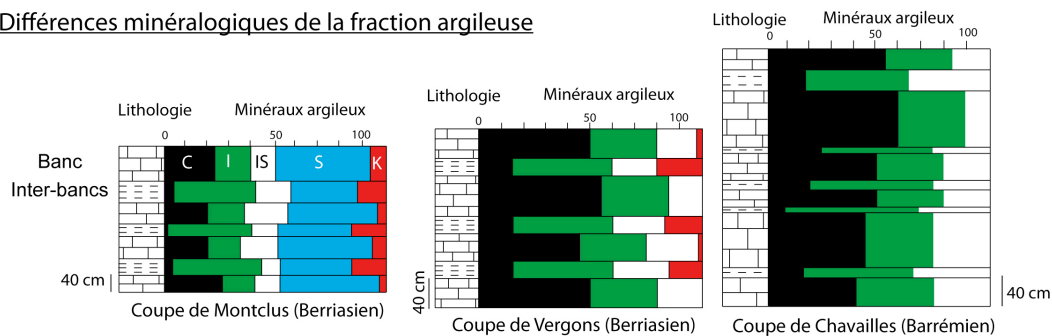
L'empreinte diagénétique des formations Mésozoïque du Bassin Vocontien est marquée par un rôle successif de la lithologie, de l'enfouissement sédimentaire et de la surcharge tectonique (Deconinck et Debrabant, 1985). L'impact de la lithologie se traduit par la transformation de la smectite en illite dans les interbanes (illitisation) et par la transformation de la smectite en chlorite

dans les bancs (chloritisation) (Deconinck et Chamley, 1983 ; Deconinck et Debrabant, 1985). A la lithologie se superpose l'impact de deux types d'enfouissement : l'enfouissement sédimentaire et la surcharge tectonique (Deconinck et Debrabant, 1985).

A) Localisation des coupes étudiées



B) Différences minéralogiques de la fraction argileuse



C) Interprétation diagénétique

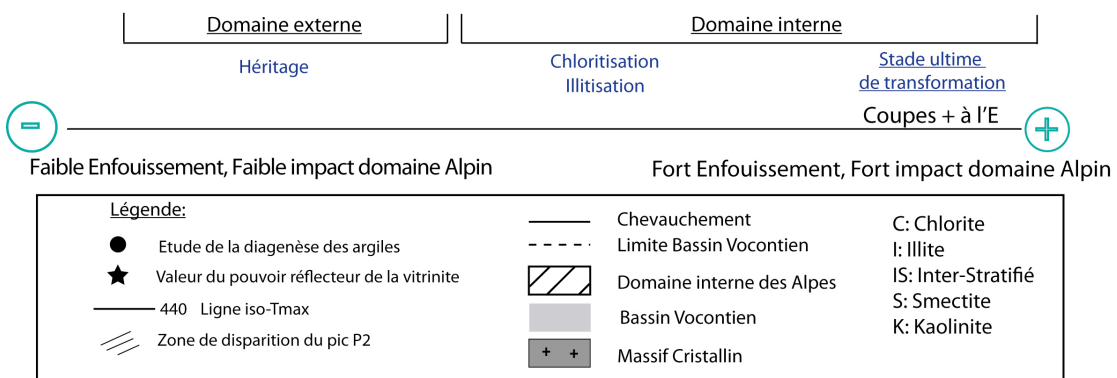


Figure 2-7 : Evolution du cortège argileux en fonction de l'impact de la diagenèse d'enfouissement (modifié d'après Deconinck et Chamley, 1983).

Il a été démontré que l'empreinte diagénétique sur les séries sédimentaires, qui est le résultat de cette combinaison, est croissante depuis la partie occidentale du bassin jusqu'à la partie orientale (Deconinck et Debrabant, 1985). Cette augmentation de l'empreinte diagénétique à l'est du bassin est liée (i) à un fort gradient géothermique, en relation à l'orogénèse alpine et (ii) à un fort enfouissement

tectonique, en relation avec l'activité de la faille des Bauges (Deconinck et Chamley, 1983 ; Deconinck et Debrabant, 1985) (**Figure 2-7**). La nature du cortège argileux est alors marquée par la diminution croissante de la smectite en direction de la partie orientale. A l'est du bassin elle finit même par disparaître au profit de l'illite dans les interbancs ou de la chlorite dans les bancs (Deconinck et Debrabant, 1985) (**Figure 2-7**). Ces différents auteurs ont ainsi découpé le bassin en deux domaines, un domaine externe où la diagenèse d'enfouissement reste modérée et un domaine interne, caractérisé par un fort contrôle de la diagenèse sur les séries sédimentaires. Ces résultats sont validés par l'analyse de la maturation de la matière organique par pyrolyse rock-eval. En effet une augmentation des T_{\max} est observée vers les coupes à l'est du bassin, dans le domaine oriental, avec des T_{\max} supérieur à 550°C traduisant une empreinte de la diagenèse d'enfouissement relativement importante (Ferry et al., 1983 ; Levert et Ferry, 1988 ; Levert, 1991) (**Figure 2-7**).

2.2.2. La plaine abyssale Argo (marge NW australienne)

2.2.2.1. Localisation géographique

La plaine abyssale Argo se situe au large de la marge nord-ouest australienne, à proximité de Port Hedland (**Figure 2-8**). Elle s'étend sur 375 km entre le plateau Exmouth (au sud), et la fosse de Java (au nord, en Indonésie) (**Figure 2-8**).

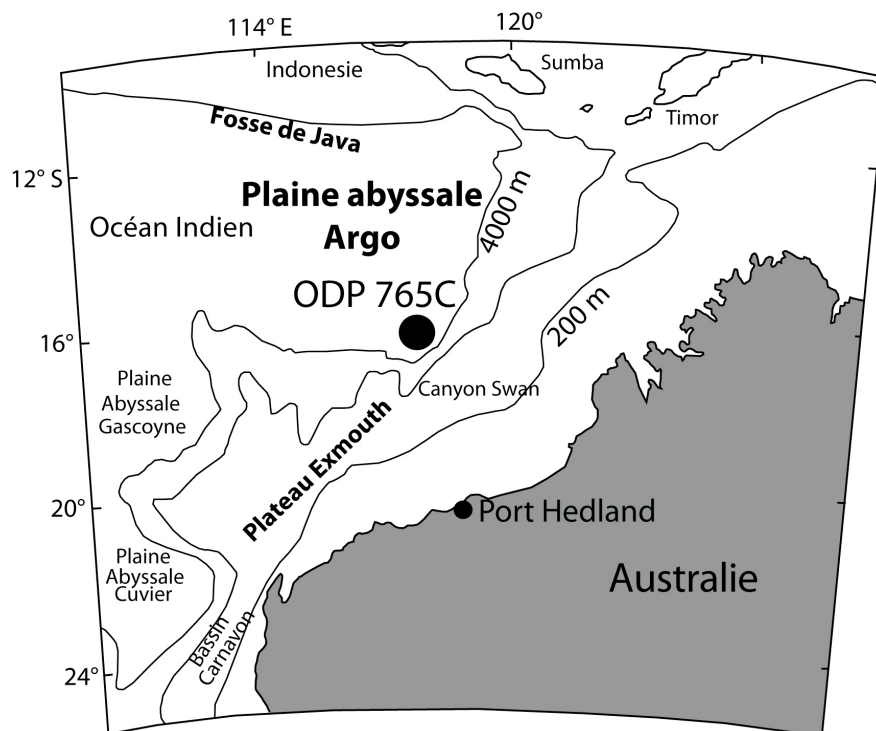


Figure 2-8 : Localisation géographique de la plaine abyssale Argo (marge NW australienne, modifié d'après Gradstein et al., 1990).

La marge nord-ouest australienne forme une marge passive (limite océan/continent) parmi les plus vieille au monde (Jurassique moyen à supérieur, 160 Ma) (Gradstein et al., 1990). De part sa position géographique, elle fut considérée comme une marge idéale pour établir des études intégrées couplant sédimentologie, biostratigraphie et paléobathymétrie (Haq et al., 1990). Ainsi deux campagnes océanographiques ODP ont été menées le long de cette marge : le Leg 122 avec un transect le long de la partie nord et de la partie centrale du plateau Exmouth et le Leg 123 sur la marge ouest du plateau Exmouth et dans la plaine abyssale Argo.

2.2.2.2. Contexte paléogéographique, stratigraphique et paléostructural

A la fin du Jurassique, la séparation du Gondwana oriental est initiée par l'ouverture d'un rift qui aboutit à la formation du bassin somalien, du couloir de Madagascar, des bassins du Mozambique et de Weddell ainsi que du bassin Argo (Ludden et al., 1990 ; Baumgartner et al., 1992) (**Figure 2-9**). Durant cette période la marge australienne représente une marge active marquée par la formation de croûte océanique (Gradstein et al., 1990). Au Crétacé inférieur, le rifting se poursuit et marque alors le début de la séparation entre l'Inde d'un côté, et l'Antarctique et l'Australie de l'autre (**Figure 2-9**).

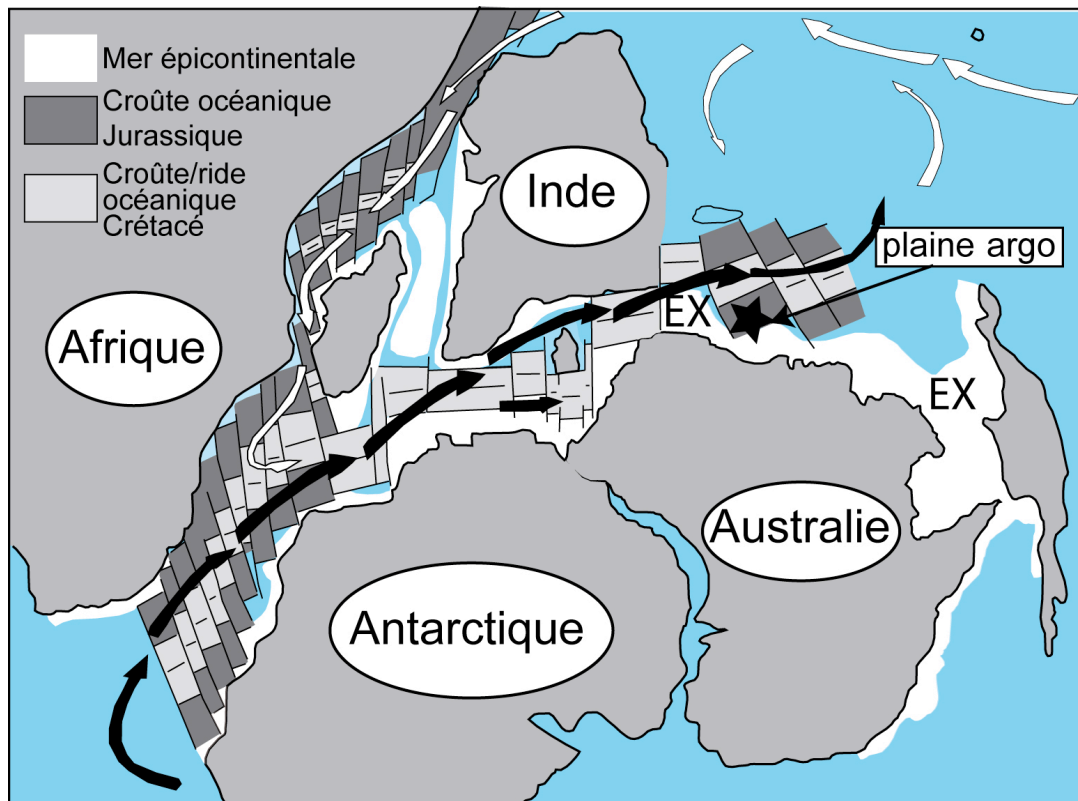


Figure 2-9 : Carte paléogéographique et paléostructurale de la zone d'étude. La circulation océanique est dominée par un courant proto-circum Antarctique (flèches noires) avec des entrées d'eaux téthysiennes (flèches blanches). La plaine abyssale Argo est localisée au nord du plateau Exmouth (EX), au large de la marge nord-ouest australienne (modifié d'après Ricou et al., 1990).

La marge nord-ouest australienne évolue en une marge passive. Selon les reconstitutions, cette époque serait marquée par la mise en place d'un courant océanique, le courant proto-circum Antarctique qui circulerait entre le bloc Australie-Antarctique d'un côté et le bloc Afrique-Inde de l'autre (Baumgartner et al., 1992) (**Figure 2-9**). Par ailleurs, une partie du courant sud équatorial de la Téthys entrerait par le bassin somalien et viendrait se mélanger avec le courant proto-circum Antarctique (Baumgartner et al., 1992). A cette époque, l'accrétion océanique fait évoluer le bassin Argo en une plaine abyssale située sur la marge passive nord-ouest australienne (**Figure 2-9**). Elle se retrouverait alors sous l'influence du courant proto circum Antarctique tout en étant ouvert au nord sur le domaine téthysien (Gradstein et al., 1990 ; Baumgartner et al., 1992). Au Crétacé inférieur la plaine abyssale Argo est ainsi un domaine pélagique, localisé à une paléolatitudes de 53°S (hautes latitudes) (Ludden et al., 1990) (**Figure 2-9**). Au début de sa formation, la profondeur d'eau atteignait 2500 m, puis rapidement avec un fort taux de subsidence elle atteint 4000 m à l'Hauteriviens-Barrémien. Le faible taux de subsidence durant le Crétacé supérieur et le Cénozoïque lui fait atteindre sa profondeur actuelle de 5700 m (Ludden et al., 1990). Par la suite, l'initialisation du rifting entre l'Antarctique et l'Australie provoqua la rotation et la migration de la plaque australienne jusqu'à la position actuelle, à des latitudes de 16°S (Gradstein et al., 1990).

2.2.2.3. Contexte sédimentologique et biostratigraphique

L'histoire sédimentaire de la plaine abyssale Argo est liée à l'évolution tectonique et à la configuration paléogéographique de la marge nord-ouest australienne (paragraphe 2.2.2.2). Les dépôts sédimentaires sont représentés par des séquences syn- et post-rift de 2500 m d'épaisseur en moyenne. Plus particulièrement les investigations magnétiques et sismiques démontrent que la base de la série est clairement volcanique (Larson, 1975 ; Heirtzler et al., 1978 ; Fullerton et al., 1989). Il s'agit de basaltes tholéitiques, typiques des basaltes de rides océaniques (MORB), témoins de l'activité passée de la ride (Robinson et Whitford, 1974). Avec le début de l'expansion océanique, les sédiments commencent à se déposer dans la plaine abyssale Argo pendant le Crétacé inférieur (Ludden et al., 1990). Les séries sont alors dominées par une sédimentation pélagique constituée d'argiles brunes rougeâtres (Gradstein et al., 1990). S'intercalent dans cette sédimentation, quelques séquences carbonatées turbiditiques, qui sont caractérisées par une composante biogénique calcaire et siliceuse non négligeable, ainsi que des argiles et du quartz en faibles proportions (Dumoulin, 1992). Ces turbidites s'organisent en couches minces (Dumoulin, 1992). D'après Stow et Piper (1984) elles proviendraient des environnements pélagiques de la marge continentale, comme le témoigne la présence et la préservation de faunes pélagiques. Elles seraient initiées, au Crétacé inférieur durant des bas niveaux marins relatifs et véhiculées en direction de la plaine par le canyon Swan, formé au Jurassique supérieur (Dumoulin, 1992) (**Figure 2-8**).

La distribution des microfossiles du domaine austral, et en particulier les nannofossiles calcaires, les radiolaires et les assemblages de foraminifères planctoniques, se distinguent très nettement des assemblages téthysiens des moyennes latitudes (exemple : espèce *Crucibiscutum salebrosum*) (Baumgartner et al., 1992 ; Mutterlose, 1992b) avec des espèces endémiques restreintes à ce domaine austral (Baumgartner et al., 1992). La similarité des assemblages dans la plaine abyssale Argo (nord-ouest australienne) avec ceux de la mer de Weddell (marge nord-ouest antarctique) suggèrent cependant l'ouverture d'un bras de mer durant le Berriasien, et le rôle prépondérant du proto océan circum Antarctique (Baumgartner et al., 1992) (Figure 2-9). Par ailleurs la présence de certains taxons téthysiens de nannofossiles calcaires tels que *C. cuvillieri*, *T. verenae* et *S. colligata* indique une influence téthysienne non négligeable dans les assemblages de la plaine Argo (Mutterlose, 1992b). Ainsi au cours du Crétacé inférieur, la plaine abyssale Argo occupait probablement une position transitoire entre le domaine austral et le domaine téthysien (Bown, 1992).

2.3. Matériel et méthodes

2.3.1. Matériel

Ce travail se focalise (i) sur les coupes d'Orpierre et La Charce/Arnayon localisées dans le Bassin Vocontien aux moyennes latitudes de l'hémisphère nord et (ii) sur le site ODP 765C situé dans la plaine abyssale Argo aux hautes latitudes de l'hémisphère sud.

2.3.1.1. La coupe d'Orpierre

La coupe d'Orpierre, localisée dans le sud-est de la France, se situe dans le département des Hautes-Alpes. Elle recouvre la partie sud-est de la carte géologique au 1/50000^{ème} de Serres (**Figure 2-10**). Elle est géolocalisée d'après les coordonnées Lamber II étendues entre x=867279,70 et y=1929532,10 pour le début et se termine à x=867276,52 et y=1929902,89. Elle débute dans le Berriasien supérieur sur un chemin à environ 500 m de la sortie ouest du village d'Orpierre. La coupe quitte le chemin pour ensuite évoluer dans des ravines qui se corrélaient bien les unes aux autres en suivant des bancs repères (**Figure 2-10**).

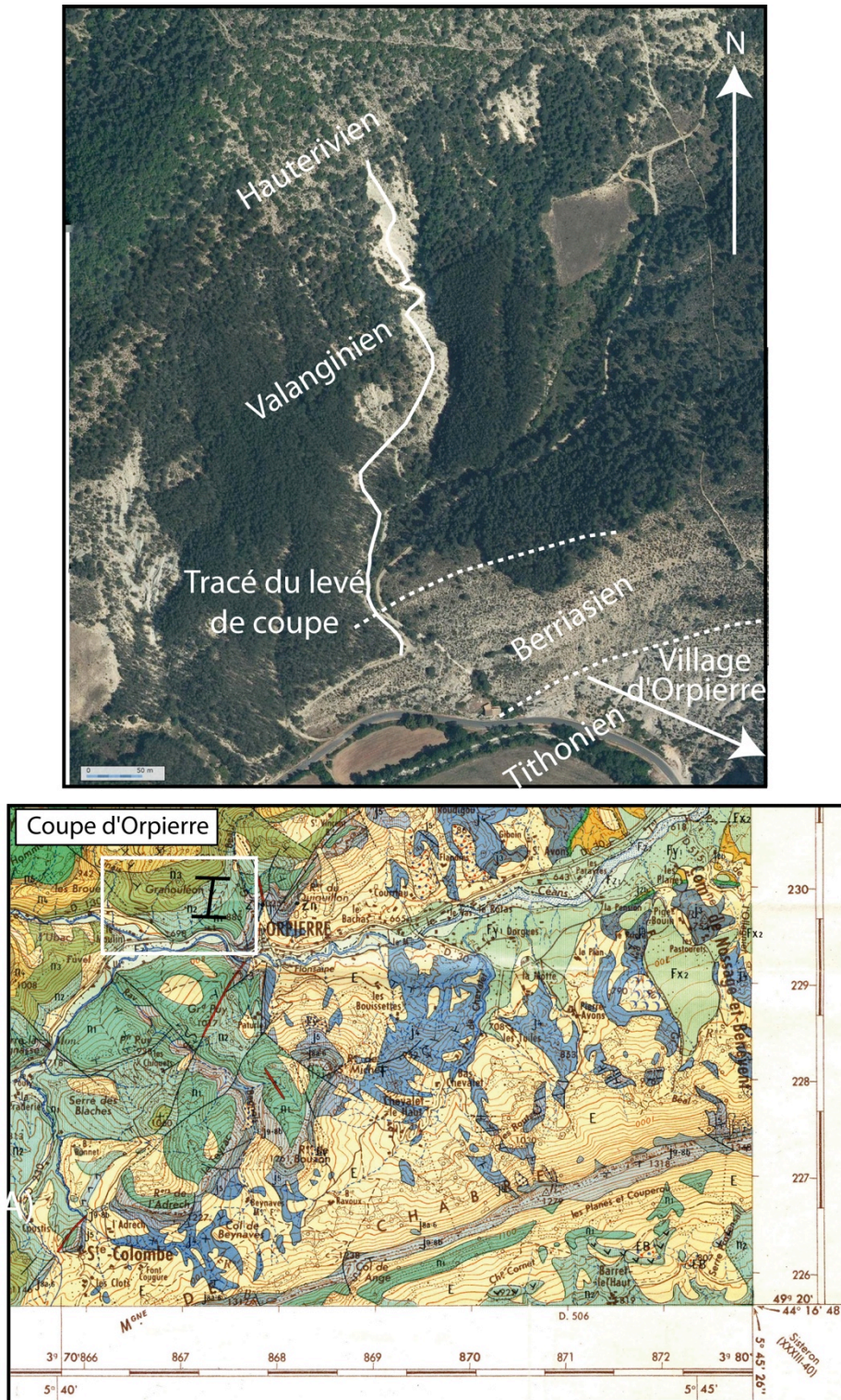


Figure 2-10 : Localisation géographique de la coupe d'Orpierre. A) en vue aérienne (image géoportail) et B) sur la carte géologique de Serre au 1/500000^{ème}.

Elle se localise dans le domaine Vocontien à proprement parler, qui comme évoqué plus haut, correspond à une aire de sédimentation hémipélagique peu profonde, située à une paléolatitudes de 25-30°N (Dercourt et al., 1993). La coupe fait partie intégrante du domaine occidentale du bassin. De part sa structure complexe en blocs basculés le Bassin Vocontien se retrouve découpé en nombreuses

paléovallées sous marines influençant la sédimentation. La coupe d'Orpierre, au centre de ce bassin, se localise sur la bordure ouest de la vallée sous marine du Buëch (**Figure 2-11**).

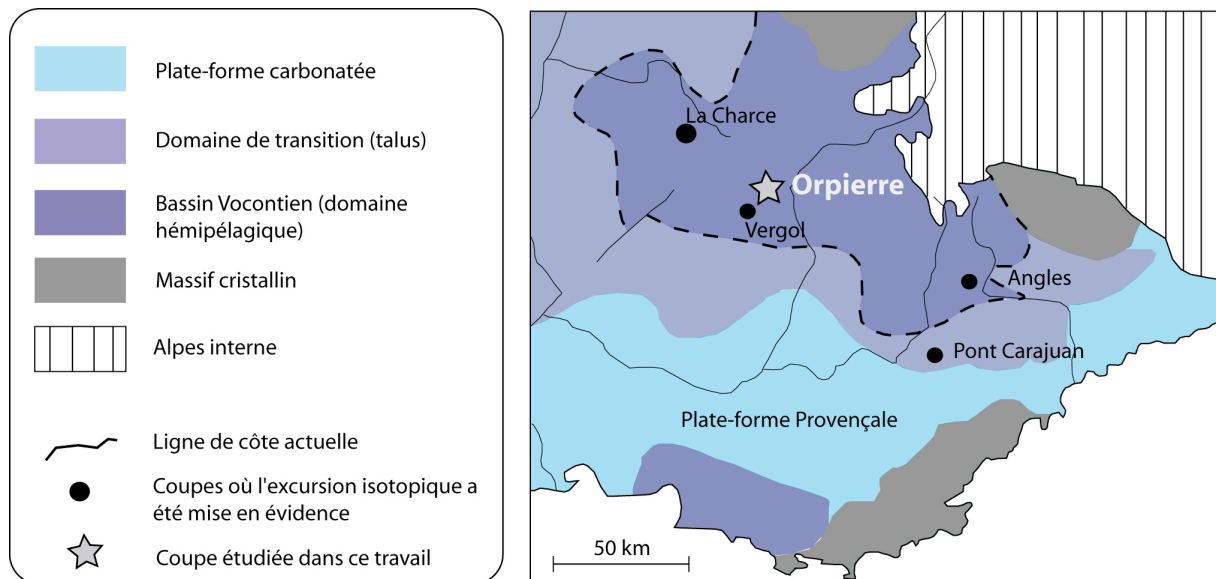


Figure 2-11 : Carte paléogéographique du Bassin Vocontien et localisation de la coupe d'Orpierre (modifié d'après Cotillon et al., 1980).

Historiquement, de part leurs continuités sédimentaires extraordinaires, de nombreuses coupes ont fait l'objet de description et levées lithologiques détaillées. Dans cette optique Michel Moullade entre autres, a entrepris la description lithologique et l'inventaire faunistique de différentes coupes résultant de ces observations (Moullade, 1966). Pour le Valanginien, il insista sur la description de deux coupes les plus riches d'enseignements, près de la Charce (Drôme) et d'Orpierre (Hautes Alpes). Il fit une description détaillée de la coupe d'Orpierre en la définissant comme une coupe de référence de part sa grande continuité. Plus particulièrement il établit une succession synthétique qu'il décompose en une série successive de 5 faciès différents, depuis la fin du Valanginien inférieur jusqu'au début de l'Hauterivien. Un certains nombres d'ammonites ont été récoltées le long de la coupe d'Orpierre et déterminées par Thieuloy et Busnardo (Moullade, 1966). Une description plus détaillée de la biostratigraphie des ammonites est abordée par Moullade (1966, pages 140-144). De plus des échantillons pris à intervalles réguliers ont été tamisés, triés et observés sous la loupe binoculaire par Moullade (1966) afin d'extraire la microfaune et d'établir une zonation basées sur les foraminifères. Par ailleurs, Thierstein en 1973, étudia 21 échantillons pour établir la biostratigraphie des nannofossiles calcaires.

A la suite de très nombreuses descriptions, Busnardo et ses collaborateurs en 1979, décidèrent d'établir la coupe d'Angles comme stratotype pour le Valanginien. Le choix de cette coupe plutôt que celle d'Orpierre a été motivée par l'abondante faune et microfaune présente à Angles et permettant la définition d'un cadre biostratigraphique très précis (Moullade, communication personnelle). En effet

en raison d'une localisation un peu plus pélagique dans le bassin, le matériel faunique y est moins abondant que les coupes situées en périphérie (ex. Angles, La Charce). Ainsi depuis près de 50 ans cette coupe est restée dans l'oubli des sédimentologues et paléontologues. Pourtant elle offre une série sédimentaire quasi unique dans le Bassin Vocontien en étant marquée par une très grande continuité sédimentaire et localisée au centre du bassin. L'étude de cette coupe apparaît alors comme une possibilité intéressante d'aborder les changements paléoenvironnementaux majeurs enregistrés au cours du Valanginien.

Sur le terrain, un levé lithologique détaillé de cette coupe a été effectué (**Figure 2-12**). La coupe d'Orpierre est représentée par une série sédimentaire allant du Berriasien supérieur à l'Hauterivien inférieur, sur plus de 250 m d'épaisseur. La base de la coupe, dans le Berriasien supérieur, est caractérisée par un empilement très resserré d'alternances marno-calcaires. Le Valanginien inférieur se caractérise par un desserrement progressif des alternances où les interbanes atteignent des épaisseurs pluri-décimétriques voir métriques. Après un dépôt gravitaire (slump) dans la partie supérieure de la sous-zone à nannofossiles calcaires NK3A, la sédimentation devient très marneuse au début du Valanginien supérieur, dans la sous-zone à nannofossiles calcaires NK3B. La sédimentation évolue ensuite avec des paquets d'alternances dominés par des ensembles marneux qui se succèdent à des paquets plus carbonatés. Cet intervalle est caractérisé par les faisceaux Médian et à Nicklesi observés à l'échelle du Bassin Vocontien (Cotillon et al., 1980). Sur le sommet de la coupe la sédimentation est à nouveau représentée par des bancs calcaires massifs, alternants avec de interbanes marneux.

Ces alternances marno-calcaire de la coupe d'Orpierre ont été échantillonnées précisément selon deux stratégies. La première stratégie a été d'échantillonner chaque bancs et interbanes de la coupe, représentant une collecte de 1680 échantillons. La nature du matériel et la quantité d'échantillons ont été appuyés suivant deux critères. Premièrement, nous avons décidé de réaliser nos analyses sur les interbanes marneux. Ce choix a été motivé pour deux raisons principales : (i) cela représente un support homogène pour l'ensemble des différentes analyses, ce qui favorise la comparaison des résultats entre eux, et (ii) l'impact diagénétique sur le matériel marneux est plus modéré que sur les bancs calcaires. Plus particulièrement, la compaction des séries favorise, dans les bancs, les phases de diagenèse tardive avec le développement (parfois significatif) de cimentations (mésogénèse) issues de la compaction et la dissolution du CaCO_3 (Frank et al., 1999). Deuxièmement, il a été démontré qu'une alternance marno-calcaire (couplet), reflète approximativement l'expression sédimentaire d'un cycle de précession d'une durée moyenne de 21 ka (Huang et al., 1993 ; Giraud, 1995 ; Giraud et al., 1995). Un pas constant tous les 3-4 couplets a été adopté dans cette étude, représentant ainsi un pas temporel inférieur à 100 ka. Ce pas d'échantillonnage adopté permet de discuter des changements climatiques rapides par une approche à haute résolution temporelle. Ce sont donc 115 échantillons qui ont été sélectionnés pour les analyses le long de la coupe d'Orpierre.

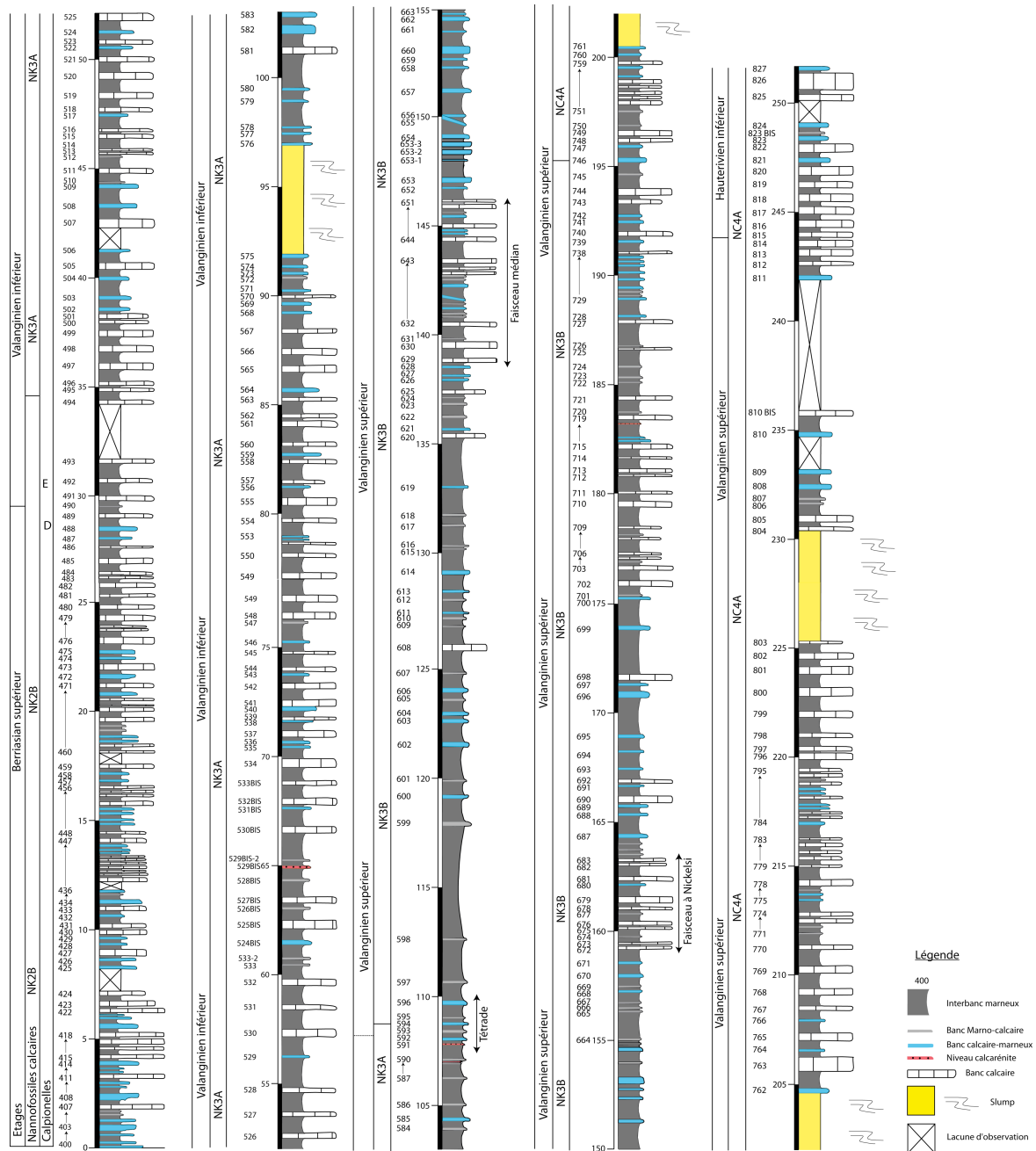


Figure 2-12 : Succession lithologique détaillée et biostratigraphie (nannofossiles calcaires et calpionelles) de la coupe d'Orpierre.

Une deuxième stratégie d'échantillonnage a été choisie dans le but de réaliser une étude cyclostratigraphique des alternances marno-calcaires du Valanginien. Ainsi les alternances de la coupe d'Orpierre ont été échantillonnées à très haute résolution temporelle avec un pas d'échantillonnage de : 20 cm à la base de la coupe (épaisseur de 0 à 19 m), tous les 10 cm ensuite entre les grandes perturbations sédimentaires (slump) de 19 à 50 m et de 194 à 250 m, et enfin dans la partie centrale de la coupe, particulièrement bien continue, avec un pas de 7 cm (épaisseur de 50 à 194 m). Ce faible pas d'échantillonnage correspond à un espacement inférieur à l'épaisseur d'un banc. En tout, ce sont 2898 échantillons qui ont été récoltés à Orpierre (sur 250 m de coupe).

2.3.1.2. Les coupes de La Charce et d'Arnayon

Distante de quelques kilomètres, les coupes de la Charce et d'Arnayon se localisent dans le sud-est de la France, dans le département de la Drôme, à proximité du village de la Motte-Chalancon.

La coupe de La Charce, située non loin du village, recouvre la partie sud-ouest de la carte géologique à 1/50000^{ème} de Luc en Diois (**Figure 2-13**). La coupe est géolocalisée suivant les coordonnées Lambert II étendues à $x = 847457,10$ et $y = 1946220,53$ pour son début et $x = 847182,87$ et $y = 1945767,91$ pour la fin. Le levé de coupe débute au sommet de la combe en empruntant le chemin passant par les lits de la rivière (**Figure 2-13**). Elle se termine avec les alternances marnes-calcaires qui bordent la route.



Figure 2-13 : Localisation géographique de la coupe de La Charce (Drôme). A) Image aérienne du secteur

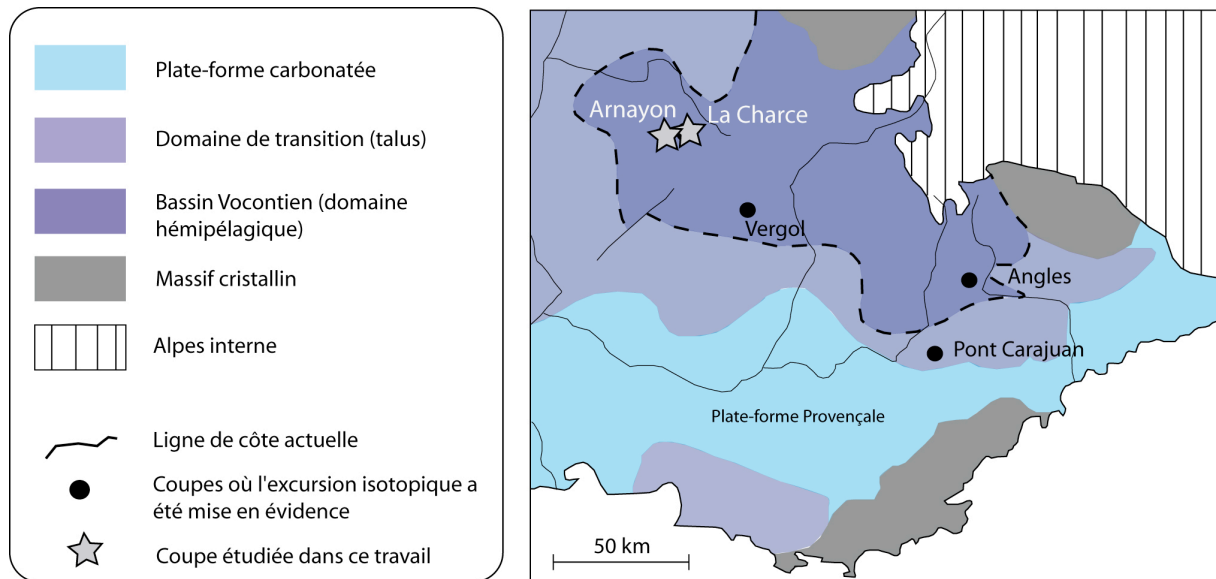


Figure 2-15 : Localisation paléogéographique des coupes d'Arnayon et de La Charce (modifié d'après Cotillon et al., 1980).

De part son site exceptionnel (Combe Reboul et Serre de l'âne) et sa richesse fossilifère, la série valanginienne de la coupe de la Charce a été très largement étudiée dans le passé. Historiquement Moullade (1966), puis Thieuloy (1977), la décrivent déjà comme une coupe de référence dans le Bassin Vocontien. Thieuloy (1977) propose même cette coupe comme stratotype potentiel pour la limite Valanginien/Hauterivien, le canevas biostratigraphique étant extrêmement bien définis (notamment par les ammonites) (Moullade, 1966 ; Thieuloy, 1977 ; Bulot et al., 1992 ; Reboulet et al., 1992 ; Atrops et Reboulet, 1993 ; Bulot et Thieuloy, 1994 ; Reboulet, 1996 ; Reboulet et Atrops, 1999 ; Reboulet et al., 2003). Son rôle de série de référence a été appuyé par de nombreuses autres études dans les années 90 (Ferry, 1991 ; Magniez-Janin, 1991 ; Reboulet et al., 1992). Ces dernières années, la partie supérieure de la coupe correspondant au Valanginien supérieur a été largement utilisée au travers (i) d'une étude du cortège argileux (Fesneau, 2008), (ii) d'une étude sédimentologique et séquentielle dans le nord-ouest téthysien (Gréselle et Pittet, 2010), (iii) de l'analyse des isotopes stables et les changements paléoenvironnementaux associés (Hennig et al., 1999 ; Gréselle et al., 2011), (iv) des assemblages des nannoconides pendant le shift isotopique (Barbarin et al., 2012), (v) d'une calibration astronomique (Martinez et al., 2013) et enfin (vi) l'étude des assemblages des pollens (Kujau et al., 2013).

Les alternances marno-calcaires valanginiennes sont particulièrement bien exposées dans la Combe reboul et le Serre de l'âne (**Figure 2-13**). Les premiers mètres à la base de la coupe, dans le Berriasien supérieur indiquent, une alternance régulière de bancs et d'interbancs. Puis, progressivement, s'enregistre une augmentation de l'épaisseur des interbancs qui deviennent métriques.

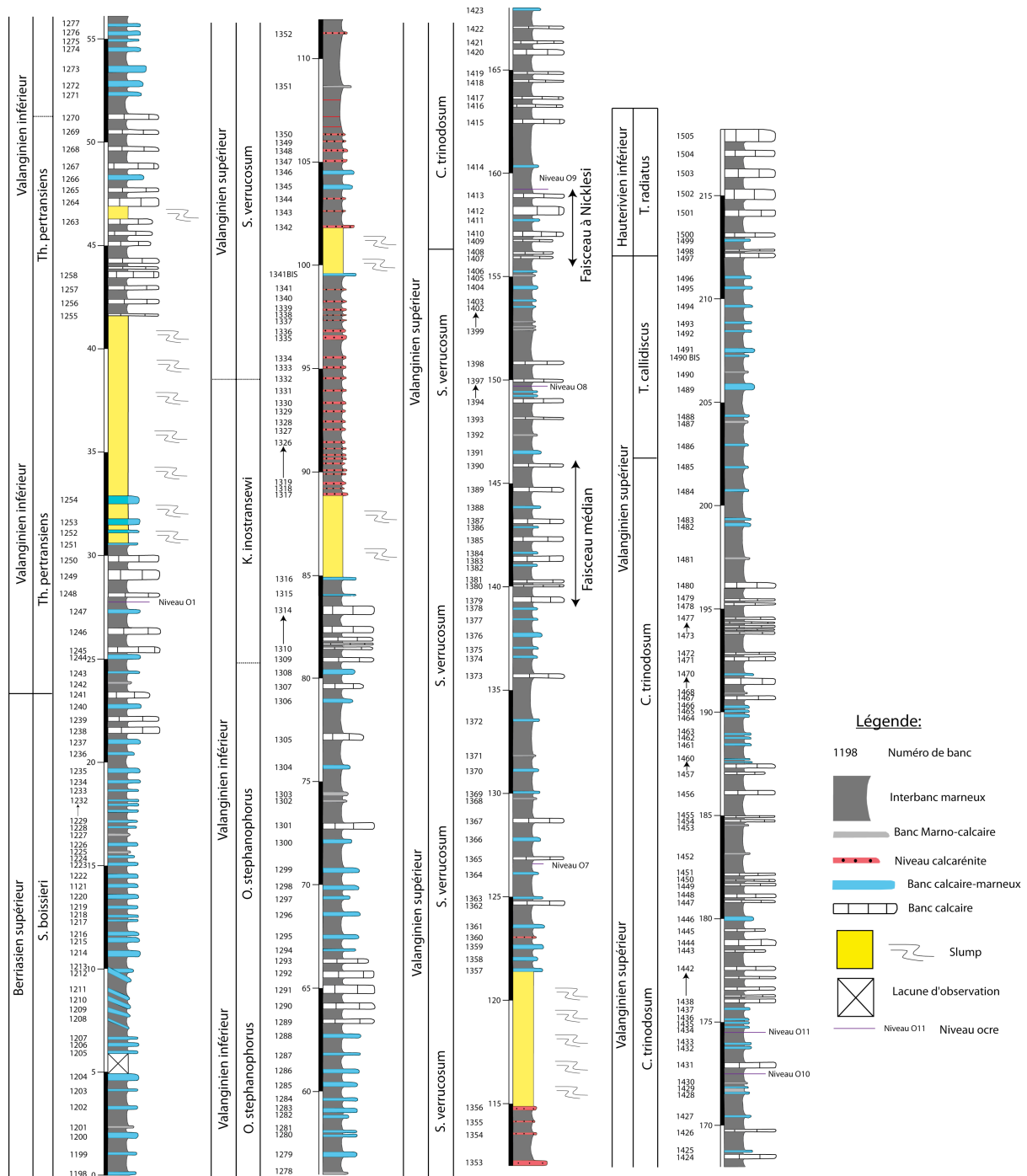


Figure 2-16 : Levé lithologique et biostratigraphie de la série valanginienne de la coupe de La Charce (la biostratigraphie s'appuie sur les travaux de Thieuloy, 1977 ; Bulot, 1990 ; Bulot et al., 1992 ; Bulot et Thieuloy, 1994 ; et Reboulet, 1996).

Au Valanginien inférieur, les alternances marno-calcaires sont assez régulières. Toutefois, sur une épaisseur de 35 m, s'enregistre une formation d'origine turbiditique (Le Doeuff, 1977 ; Joseph et al., 1989 ; Bulot et al., 1994) qui se matérialise par des niveaux slumpés et par des niveaux à calcarénites rousses pluri-décimétriques, traduisant des déstabilisations de pentes. Cette formation a été nommée zone « jaune » par Le Doeuff (1977) puis par Joseph et al. (1989). Ces calcarénites sont constituées de

nombreux débris coquillers, de spicules d'éponges et de foraminifères benthiques agglutinant (Fesneau, 2008). Ces niveaux présentent une base érosive, une granodécroissance, des lamines planes et des litages en mamelons (HCS) ainsi qu'une intense bioturbation (au toit) avec des ichnofaciès de type *Cruziana* et *Thalassinoïdes* (Fesneau, 2008). La sédimentation devient ensuite nettement plus marneuse jusqu'au faisceau médian (**Figure 2-16**). Les rares bancs carbonatés sont fins et feuilletés. Le faisceau médian se compose d'une dizaine de bancs qui se corréleront sur l'ensemble du bassin et dont les marnes qui les séparent sont nettement plus carbonatées (Cotillon et al., 1980). La sédimentation redevient nettement plus marneuse jusqu'au faisceau à Nicklesi. La série jusqu'au sommet de la coupe, devient progressivement plus carbonatée, avec quelques passées marneuses où les bancs fins s'organisent en doublets ou triplets (**Figure 2-16**). Sur certaines coupes du domaine Vocontien, et en particulier La Charce, 12 niveaux centimétriques de couleurs ocre furent identifiés et décrits par Fesneau (2008). Ces niveaux sont corrélables à l'échelle du Bassin Vocontien. Un seul d'entre eux (niveau O3), correspondrait à un niveau de bentonite issus de l'altération de cendres volcaniques (Fesneau et al., 2009). En revanche les autres niveaux seraient issus de l'altération météorique de pyrite en goethite (Fesneau et al., 2009).

A l'image de la coupe d'Orpierre, délaissée au profit de la coupe d'Angles, de nombreuses autres coupes n'ont pas fait l'objet d'une description lithologique et biostratigraphique précise. La coupe d'Arnayon, située non loin de la coupe de La Charce en est un exemple. Elle a été très étudiée et levée par Bulot et Thieuloy (1994) à des fins biostratigraphiques. Pourtant les alternances du Valanginien supérieur sont très bien exprimées, à l'image de la partie supérieure de la coupe de La Charce. A notre sens la perspective de pouvoir travailler sur d'autres coupes est une priorité afin de développer une vision régionale à l'échelle du bassin.

C'est dans cette optique que nous avons levé de manière précise la lithologie de cette coupe (**Figure 2-17**). Par ailleurs un inventaire de la faune des ammonites a été dressé le long de cette coupe dans le but d'apporter un cadre biostratigraphique robuste (**Figure 2-17**). La série sédimentaire commence dans le Valanginien supérieur avec l'enregistrement à la base du Valanginien supérieur, d'un slump représentant l'équivalent du sommet de la turbidite enregistrée à La Charce. La colonne sédimentaire est, par la suite, parfaitement continue sur plus d'une centaine de mètres. Les zones à ammonites *S. verrucosum* à *T. callidiscus* ont pu être déterminées, à partir de la faune récoltée (Figure 2-15). La sédimentation au Valanginien supérieur est clairement identique à celle enregistrée au niveau des coupes d'Orpierre et de La Charce. Les deux faisceaux repères du Valanginien, les faisceaux Médian et à Nicklesi (Cotillon et al., 1980), se corréleront parfaitement banc à banc avec ceux de la coupe de La Charce.

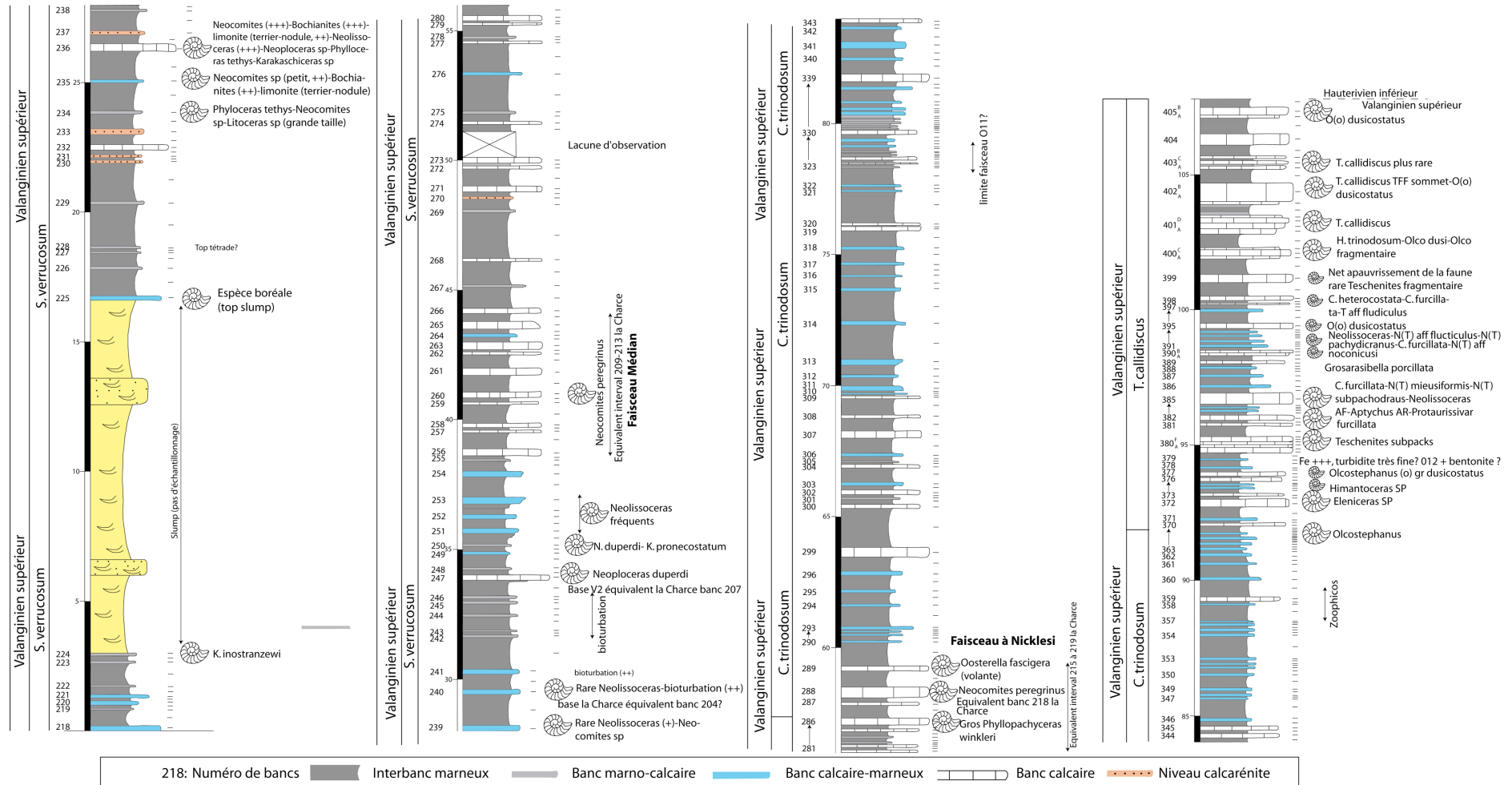


Figure 2-17 : Succession lithologique de la coupe d'Arnayon et inventaire des faunes d'ammonites (d'après Bulot).

La sédimentation évolue ensuite dans la zone à ammonite *T. callidiscus* où elle devient de plus en plus carbonatée.

De façon similaire à Orpierre, les bancs et interbancs des coupes de la Charce et d'Arnayon ont été échantillonnés. Suivant la même stratégie établie à Orpierre et par un souci de comparaison, ce sont 43 échantillons qui ont été sélectionnés pour les analyses à Arnayon et 42 échantillons à La Charce.

2.3.1.3. La Charce/Arnayon-Orpierre-Angles : un transect NW-SE dans le bassin Vocontien

L'étude conjuguée des coupes, de La Charce/Arnayon (partie nord-ouest du bassin) et d'Orpierre (au centre) comparée aux études précédemment menées à haute résolution temporelle à Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011), permet de définir un parfait transect NW-SE dans le Bassin Vocontien (**Figure 2-18**). Cela permettra d'obtenir une vision régionale de l'évolution des signaux minéralogiques et géochimiques au Valanginien (cf. paragraphe 1.5). En effet ces coupes sont caractérisées par des séries alternantes continues, décrites dans la littérature comme des coupes de références dans le Bassin Vocontien (Moullade, 1966 ; Busnardo et al., 1979).

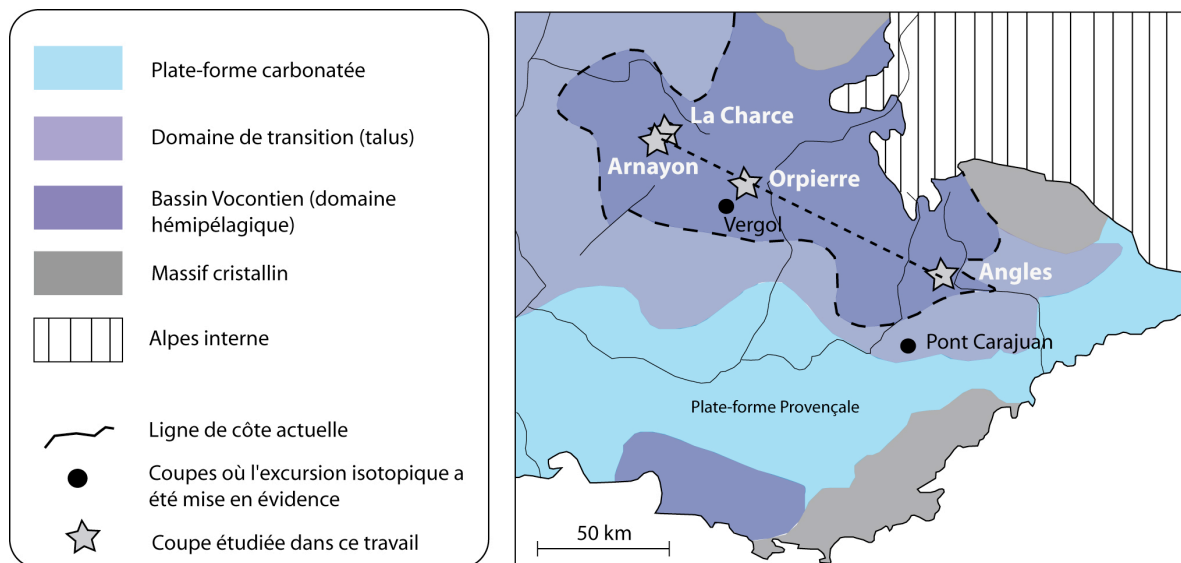


Figure 2-18 : Transect établi dans le Bassin Vocontien à partir des différentes coupes présentées ici (carte paléogéographique modifié d'après Cotillon et al., 1980).

2.3.1.4. Site ODP 765C

Le site 765C (Leg 123) est localisé à la limite sud de la plaine abyssale Argo, à environ 50 km de la côte australienne et à 350 km de la fosse de Java. 4 carottages ont été effectués sur le site 765 (A à D), à une profondeur d'eau d'environ 5720 m. Les carottes, couvrent un interval de temps compris

entre le Crétacé inférieur et le Quaternaire. La carotte 765C est la plus intéressante puisqu'elle atteint la base volcanique du Jurassique supérieur et recouvre donc les dépôts sédimentaires du Crétacé. La colonne sédimentaire d'environ 900 m d'épaisseur y est condensée, mais le taux moyen de récupération reste élevé : ~68%. Approximativement 500 m des sédiments sont représentés par des argiles hémipélagiques et des argiles carbonatées d'âge Crétacé inférieur (Ludden et al., 1990). Le taux de sédimentation varie de 5 m/Ma du Valanginien au Barrémien, à 14 m/Ma durant l'Aptien puis à 4,2 m/Ma à l'Albien (Ludden et al., 1990). Les carottes 55R à 60R représentent les sédiments d'âge Berriasien–Hauterivien (**Figure 2-19**).

Cet intervalle de temps est principalement représentée par deux unités lithologiques (Gradstein et al., 1990) (**Figure 2-19**). La première unité d'âge Berriasien–Valanginien inférieur, est représentée par les niveaux 58R-2 à 60R-5. Cette unité est directement au contact des basaltes qui forment la base de la carotte 765C. Elle est caractérisée par la quasi-absence de matériel carbonaté (quelques fragments de coquilles) et par la présence d'argilites et de siltites brunes. Cette unité contient également de nombreux niveaux de bentonites. La deuxième unité d'âge Valanginien–Hauterivien se situe entre le niveau 54R-4 et le niveau 58R-2. Elle est marquée par de nombreuses passées turbiditiques carbonatées brunes rougeâtres, intercalées avec des niveaux argileux et des faibles niveaux de radiolaires. Elle est également caractérisée par la présence de niveaux de lave altérée (bentonite). Cette séquence turbiditique du Valanginien-Hauterivien est relativement fine avec une origine pélagique comme le témoigne les faunes et flores qui la constituent (Dumoulin, 1992). De plus, aucun matériel remanié n'a été apporté, ce qui suggère une continuité dans la sédimentation (Dumoulin, 1992). De plus, les processus de cimentation et/ou de recristallisation semblent être limités dans cette unité (Compton, 1992 ; Dumoulin, 1992).

Le cadre biostratigraphique de cet intervalle a été bien défini par l'étude des nannofossiles calcaires, des foraminifères benthiques et des dynokystes (Bown, 1992 ; Helly et McMinn, 1992 ; Kaminski et al., 1992 ; Mutterlose, 1992b) (**Figure 2-19**). Les flores de dynokystes permettent d'identifier la zone *Batioladinium reticulatum* de 59R4 à 59R-5, attestant d'un âge Berriasien supérieur (Helby et McMinn, 1992). Les assemblages des nannofossiles calcaires donnent un âge Valanginien dans l'intervalle 56R-3 à 58R-2, avec les premières apparitions (FO) de *T. verenae*, *V. matalosa*, *T. striatum* et *E. windii* et la dernière apparitions (LO) de *T. verenae* (Bown, 1992 ; Mutterlose, 1992b). Les assemblages des foraminifères benthiques permettent d'appuyer cette analyse avec un âge Valanginien estimé pour l'intervalle 59R-3 à 56R-1 (Kaminski et al., 1992). Enfin la partie sommitale de la coupe fournie un âge Hauterivien avec les nannofossiles calcaires et les LO de *T. striatum* et *C. cuvillieri* (Bown, 1992 ; Mutterlose, 1992b) (**Figure 2-19**).

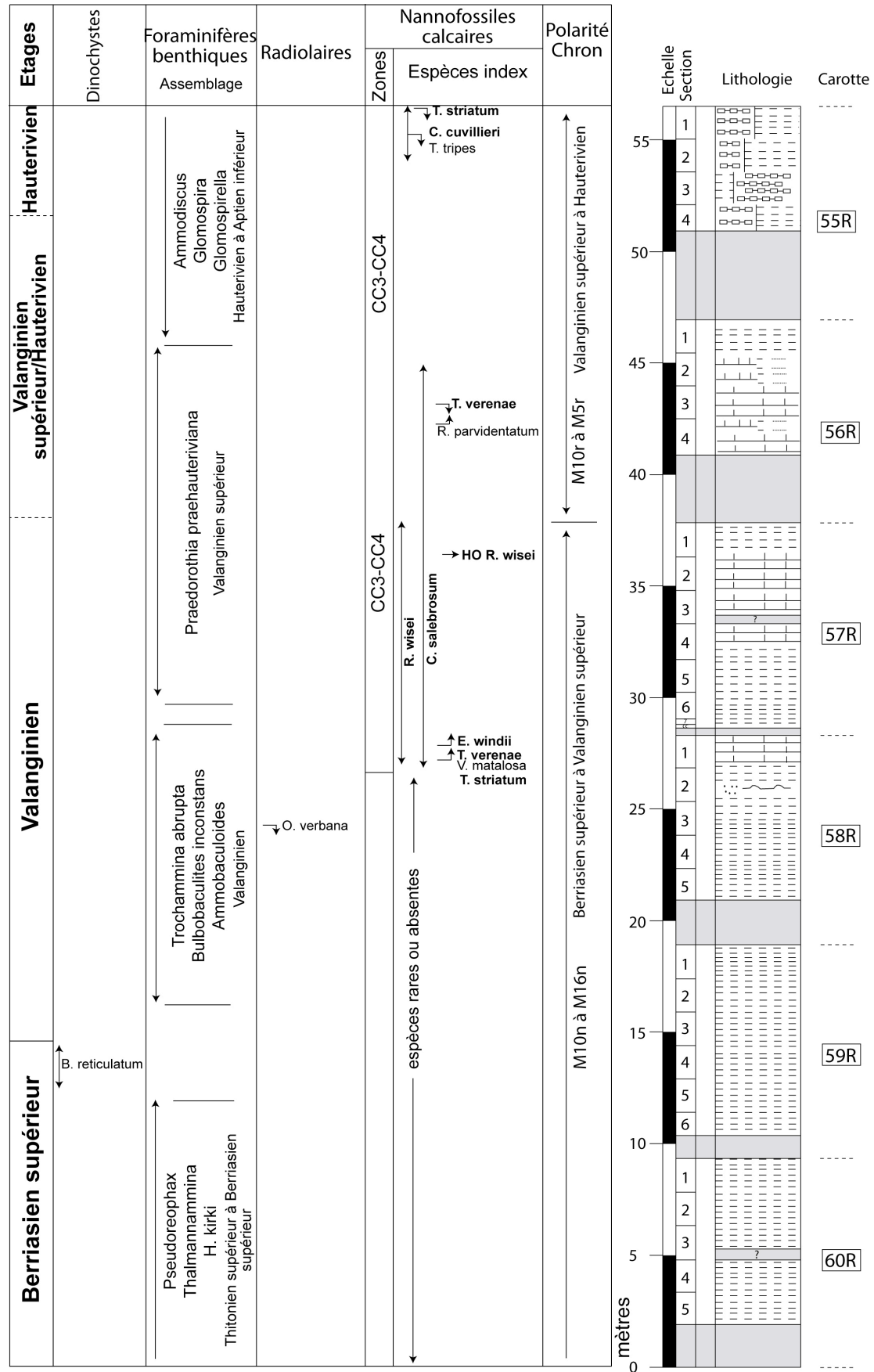


Figure 2-19 : Colonne lithologique et biostratigraphique de la séquence sédimentaire du Berriasien à l'Hauterivien du site 765C (modifié d'après Gradstein et al., 1990).

Une demande d'échantillonnage a été formulée auprès du centre Kochi Core Center (KCC) au Japon pour le site ODP 765C, localisée dans la plaine abyssale Argo. 321 échantillons ont été échantillonnés, sous la responsabilité de Lallan Gupta. Les échantillons ont été prélevés sur un diamètre de 2 cm, représentant un volume de sédiment de 8 cm³, ce qui suffisait pour réaliser les analyses minéralogiques et géochimiques envisagées. Au total 103 échantillons ont été sélectionnés le long de la carotte ODP 765C. Ces échantillons ont été sélectionnés entre ces niveaux de turbidites qui ont été parfaitement identifiés par Dumoulin (1992). Toutefois, étant donnée la présence récurrente d'un niveau turbiditique dans la partie supérieure du valanginien toutes les données acquises seront rigoureusement discutées et confrontées aux autres données obtenues sur les autres sites afin de valider ou non ces résultats.

2.3.2. Méthodes

Une approche multi-analytique a été effectuée dans cette étude, couplant des analyses micropaléontologiques, minéralogiques, géochimiques et cyclostratigraphiques. Les différents protocoles analytiques sont illustrés sur la **Figure 2-22** et sont développés dans la suite.

3.3.2.1. Analyses micropaléontologiques

Les lames, pour l'étude des nannofossiles calcaires, ont été préparées à partir de 50 mg de sédiments légèrement concassés et dilués dans 5 mL d'eau distillée. Après environ 95 s, 250 µL de surnageant ont été répartis sur une lamelle puis séchés et montés sous lame en verre, pour être observés au Centre de Recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements (CR2P) à l'Université Paris VI, à l'aide d'un microscope Olympus B×51 avec un grossissement de ×1500. La préservation des nannofossiles calcaires et la détermination des espèces index a été évaluée par Silvia Gardin (Université Paris VI, équipe CR2P) d'après les critères de Roth et Thierstein (1972) et Roth (1983). Dans l'objectif d'observer des taxons index, chaque lame a été examinée suivant 4 transects. Des lames minces ont été réalisées dans les bancs calcaires afin de réaliser la biostratigraphie des Calpionelles. L'observation a été effectuée au laboratoire Interaction et Dynamique des Environnements de Surface (IDES) de l'Université Paris Sud XI, sur un microscope optique avec un grossissement ×300.

Les analyses micropaléontologiques par l'investigation des espèces index des nannofossiles calcaires et des calpionelles ont permis de préciser le cadre biostratigraphique, pour les différentes coupes, étudiées (Allemann et Remane, 1979 ; Applegate et Bergen, 1986 ; Bralower et al., 1995).

3.3.2.2. Analyses minéralogiques

La préparation et l'analyse des minéraux de la roche totale a été effectuée à l'institut des sciences de la Terre de l'Université de Lausanne (ISTE-UNIL) selon la méthode établie par Adate et al. (1996) d'après Ferrero (1965, 1966). Environ 800 mg de roche totale ont été pressées en pastilles et analysées par diffraction aux rayons X sur un diffractomètre SCINTAG XRD 2000. La minéralogie de la roche totale a été déterminée par des mesures semi-quantitatives utilisant les intensités de chaque minéral alors comparés à des standards externes (Ferrero, 1966). L'incertitude sur la mesure varie entre 5 et 10% pour les phyllosilicates et 5% pour les autres minéraux.

La préparation et l'analyse des différentes espèces minéralogiques composant le cortège argileux a été effectué au laboratoire IDES. Dans un premier temps, les échantillons ont été décarbonatés à l'acide acétique 20% puis la matière organique a été attaquée à l'eau oxygénée (H₂O₂). Chaque échantillon a été rincé plusieurs fois afin d'éliminer l'acide excédentaire et favoriser la défloculation des argiles. La fraction argileuse inférieure à 2 µm a été séparée du reste de la solution selon la loi de Stoke (Galehouse, 1971). Des lames orientées ont été préparées. Trois types de lames ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) de type PANalytical. Il s'agit de lames normales, saturées à l'éthylène glycol, pendant 24h et chauffées à 490°C pendant 2h. Chaque espèce minéralogique argileuse a été identifiée sur les différents diffractogrammes obtenus en utilisant la réflexion principale (001). Une mesure semi-quantitative a été réalisée sous le logiciel MacDiff (Petschick, 2000). L'incertitude sur la mesure est estimée à 5%.

La minéralogie de la roche totale et la fraction argileuse apparaissent comme de bons outils pour reconstruire les variations des apports terrigènes et les variations des conditions d'hydrolyse des zones sources (Chamley, 1989 ; Hallam et al., 1991 ; Adate et al., 2002).

3.3.2.3. Analyses géochimiques

Les analyses de phosphore ont été réalisées à l'ISTE-UNIL. Environ 100 mg ($\pm 0,5$ g) d'échantillons ont été prélevés et ajoutés à 1 mL de magnésium de nitrate 1N (MgNO₃). Les échantillons ont été chauffés à 550°C pendant 2h puis refroidis à température ambiante. Le phosphore a été remobilisé à l'aide de 10 mL d'acide chlorhydrique 1N (HCl), puis la solution a été agitée pendant 16h. Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 25. 300 µL de chaque échantillon ont été pipetés et dilués avec l'ajout de 2,75 mL d'eau MQ. Pour chaque échantillon 100 µL de « mixing reagent » puis 100 µL d'acide ascorbique ont été ajoutés entraînant la coloration de la solution en bleu. La concentration en phosphore a été obtenue par calibration avec des solutions standard connues.

Les analyses des éléments traces et éléments majeurs ont été réalisés à l'ISTE-UNIL. Environ 10 à 15 g de poudres ont été utilisés pour fabriquer des pastilles pressées. La poudre mélangée à du Mowiol a été maintenue à une pression de 4-5 tonnes pendant 15 secondes. Les pastilles fondues ont été réalisées après une calcination à 1050°C pendant une heure et demie. 6,0000 g ($\pm 0,0002$ g) de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ont été pesés avec 1,2121 g ($\pm 0,0002$ g) de poudre calcinée d'échantillon, et homogénéisés pendant deux minutes. La fusion de la solution a été effectuée en deux cycles sur une perleuse de type Perl'X3 Microprocessing system. Les analyses des éléments traces (pastilles pressées) et des éléments majeurs (pastilles fondues) ont été réalisées par fluorescence aux rayons X sur un appareil de type PANalytical PW 2400. La procédure d'analyse qualitative des éléments est une méthode indirecte par étalonnage ou calibration par l'utilisation d'étalons/standards de roches et de sols de composition connue.

Les analyses des isotopes stables ont été réalisées à l'ISTE-UNIL. Elles ont été mesurées sur une ligne automatique couplée à un spectromètre de masse de type ThermoFinnigan Gas Bench II et couplée à un Delta^{plus} XL (Révész et Landwehr, 2002). L'acidification des échantillons a été fait avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 70°C. Tous les dix échantillons, un standard (le Carrara Marble) a été analysé. Les résultats sont exprimés sous la notation δ par rapport au standard PDB (Pee Dee Belemnite). L'incertitude sur les mesures est de 0,065‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de 0,075‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$.

Les teneurs en carbonate de calcium (CaCO_3) ont été obtenues à l'Université de Paris Sud XI au sein du laboratoire IDES. 100 mg de roche totale ont été pesées puis attaquées avec une solution d'HCl concentrée à 20%. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un monocalcimètre. Les valeurs ont été standardisées par rapport à un standard de calcite synthétique pure (100% CaCO_3). L'erreur analytique est de 1%.

Certains éléments majeurs en comparaison avec les teneurs en CaCO_3 vont permettre de discuter de la balance entre apports détritiques et production biogénique in situ (Brumsack, 1989 ; Calvert et Pedersen, 1993 ; Piper et Perkins, 2004 ; Brumsack, 2006). Les teneurs en phosphore dans les sédiments représentent un excellent outil pour reconstituer les conditions d'altération sur le continent et les flux de nutriments aux bassins (Föllmi, 1995, 1996 ; van de Schootbrugge et al., 2003). Les isotopes du carbone et de l'oxygène vont permettre respectivement de discuter de l'évolution du cycle du carbone et des possibles paléotempératures des eaux de surfaces après une discussion sur l'impact diagénétique sur ce signal (Lini et al., 1992 ; Weissert et al., 1998 ; Erba et al., 2004).

3.3.2.4. Analyses cyclostratigraphiques

Les analyses de susceptibilité magnétique ont été réalisées au sein de l'Institut des Sciences de la Terre à l'université de Paris VI. Les échantillons de roche totale ont été pesés et analysés dans des boîtes en plastique sur un Kappabridge MFK-1B, Agico Empty. Les échantillons corrigés du blanc ont été normalisés par rapport à leurs masses. Les valeurs de susceptibilité magnétique s'expriment en m^3/kg avec une précision de $\pm 8 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$. Le traitement du signal magnétique par des méthodes d'analyses spectrales, et dont le but est de détecter des cyclicités liées à un forçage orbital, a été réalisés par Slah Boulila de l'Université Paris VI (équipe ISTeP).

Dans les séries Mésozoïque et Cénozoïque le signal magnétique de la roche totale est un excellent outil pour détecter d'éventuels cyclicités liées à un forçage orbital (cyclostratigraphie) (Weedon et al., 1999 ; Crick et al., 2000 ; Boulila et al., 2008a, 2008b). Une étude cyclostratigraphique sur les variations de la susceptibilité magnétique de la roche totale va permettre la calibration astronomique du Valanginien.

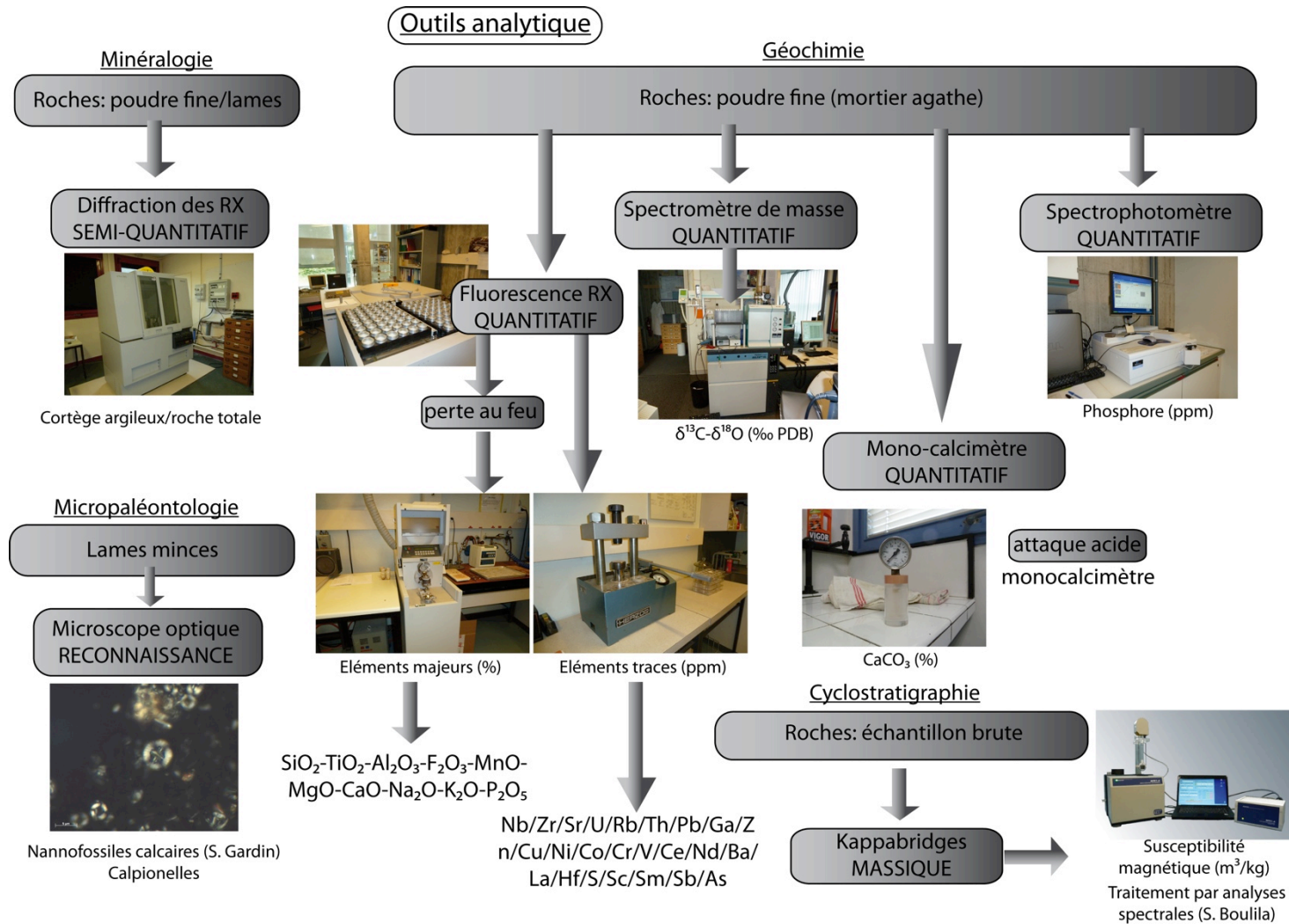
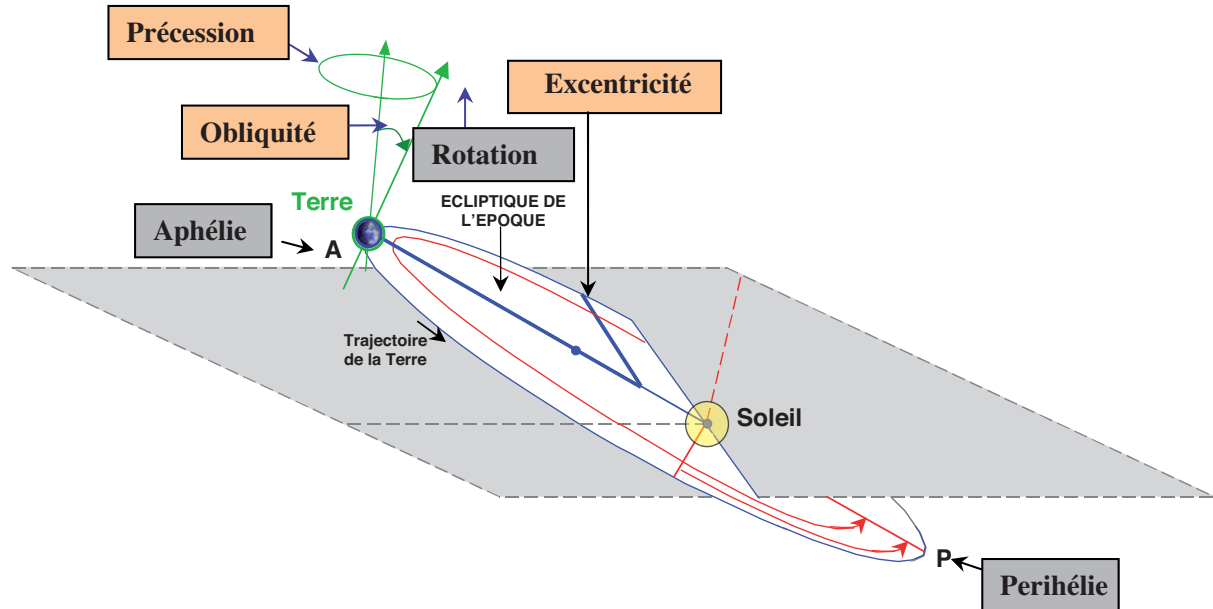


Figure I-20 : Outils analytiques utilisés dans cette étude.

CHAPITRE II: VERS UN MODELE D'AGE ROBUSTE POUR LE VALANGINIEN

Objectif : Ce deuxième chapitre s'attache à présenter une étude cyclostratigraphique basée sur la reconnaissance des cyclicités dans les alternances maro-calcaires de la coupe d'Orpierre dans le but d'estimer la durée du Valanginien et de l'épisode Weissert et plus largement, de fournir un modèle d'âge robuste pour le Valanginien.



Représentation schématisque des cycles astronomiques terrestres (Boulila, 2008, d'après Hinnov, 2004).

Table des matières

1. Introduction	87
2. Astronomical calibration of the Valanginian « Weissert » episode : the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France).....	89
3. Synthèse.....	109

1. Introduction

De nombreux changements paléoenvironnementaux et paléocéanographiques affectent le Crétacé inférieur. Plus particulièrement des changements globaux significatifs sont enregistrés au cours du Valanginien (c.f. Chapitre I). Cet intervalle de temps est marqué par une perturbation majeure du cycle du carbone qui est représentée dans le registre sédimentaire, par l'enregistrement d'une excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$ dans les environnements marins et continentaux (Cotillon et Rio, 1984 ; Weissert et al., 1985 ; Föllmi et al., 1994 ; Erba et al., 2004 ; Gröcke et al., 2005 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Nunn et al., 2010). Cette perturbation a été appelée l'événement ou épisode Weissert (Weissert, 1989 ; Erba et al., 2004 ; Föllmi, 2012). Cet épisode s'accompagne d'une crise majeure chez les organismes producteurs de carbonates (Schlager, 1981 ; Föllmi et al., 1994 ; Erba et al., 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007), et serait associée dans la région nord-ouest téthysienne (basses latitudes) à un climat à effet de serre (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Gréselle et al., 2011 ; Kujau et al., 2013 ; Westermann et al., 2013). Selon certains auteurs (Lini et al., 1992 ; Föllmi et al., 1994 ; Weissert et al., 1998) ces changements sont liés à l'intensification de la province volcanique du Paraná-Etendeka actif entre 135,6 et 134,4 Ma (Thiede et Vasconcelos, 2010 ; Janasi et al., 2011 ; Pinto et al., 2011).

Cependant, suivant les différentes échelles des temps géologiques proposées dans la littérature, la durée du Valanginien varie entre $3,8 \pm 3$ et 8 ± 6 Ma et l'âge des limites Berriasien–Valanginien et la limite Valanginien–Hauterivien varie entre 140,7 et 130 Ma et entre 136,4 et 121 Ma respectivement (Hardland et al., 1982 ; Haq et al., 1987 ; Odin, 1994 ; Gradstein et al., 2004 ; Ogg et al., 2008 ; Gradstein et al., 2012). Ces disparités sont également observables dans les estimations faites jusqu'à présent par des études cyclostratigraphiques, variant de 4,7 à 7,04 Ma (Giraud et al., 1995 ; Duchamp-Alphonse, 2006 ; Gréselle et al., 2011 ; Martinez et al., 2013). La calibration astronomique la plus récente propose une durée de 5,08 Ma pour le Valanginien (Martinez et al., 2013). Ainsi suivant les différentes échelles des temps géologiques, le paroxysme de l'éruption volcanique du Paraná-Etendeka se produirait au Berriasien supérieur, au Valanginien ou à l'Hauterivien. De ce fait il est difficile si ce n'est impossible de relier l'épisode Weissert à l'épisode volcanique du Paraná-Etendeka.

De nombreuses études se focalisent sur l'enregistrement des changements paléoenvironnementaux au cours de l'épisode Weissert et plus largement pendant le Valanginien, mais très peu s'intéressent à la durée de ces changements (Erba et al., 2004 ; Sprovieri et al., 2006 ; Gréselle et al., 2011). Pourtant dans le but de mieux comprendre leurs causes et leurs conséquences, il est crucial d'estimer la durée de l'épisode Weissert et du Valanginien. Ces dernières années la calibration astronomique de séquences Mésozoïques a permis de mieux contraindre l'échelle des temps géologiques (Hinnov et Ogg, 2007). Plus particulièrement, les études cyclostratigraphiques, menées à

partir du signal de la susceptibilité magnétique obtenu à haute résolution sur la roche totale, ont permis de réviser de manière robuste l'échelle des temps géologiques du Mésozoïque (e.g. Boulila et al., 2008a, 2008b ; Husson et al., 2011 ; Martinez et al., 2012 ; Moiroud et al., 2012).

L'étude cyclostratigraphique proposé ici, va se focaliser sur la coupe d'Orpierre, située dans le Bassin Vocontien (SE France). L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps (i) de détecter le forçage orbital dans les alternances marno-calcaires d'Orpierre à partir du signal magnétique de la roche totale, (ii) de proposer une calibration astronomique pour l'épisode Weissert, et de discuter de ces implications paléoenvironnementales et enfin (iii) de proposer un nouveau modèle d'âge robuste pour le Valanginien. Afin de répondre à ces objectifs, une approche multi-analytique a été privilégiée. Elle se base sur une étude biostratigraphique (reconnaitances des espèces index de nannofossiles calcaires et de calpionelles), géochimique (analyses des isotopes stable du carbone) et cyclostratigraphique (analyse de la susceptibilité magnétique de la roche totale).

2. Astronomical calibration of the Valanginian « Weissert » episode : the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France)

Guillaume Charbonnier^{1*}, Slah Boulila², Silvia Gardin³, Stéphanie Duchamp-Alphonse¹, Thierry Adatte⁴, Jorge E. Spangenberg⁴, Karl B. Föllmi⁴, Christophe Colin¹, Bruno Galbrun²

¹ UMR CNRS 8148 IDES, Interactions et Dynamique des Environnements de Surface, Université Paris Sud XI, Bâtiment 504, 91405 Orsay, France.

² UMR-CNRS 7193 ISTeP, Institut des Sciences de la Terre-Paris, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 5, France.

³ UMR-CNRS 7072 CR2P, Centre de Recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 5, France.

⁴ Institut des Sciences de la Terre, Quartier UNIL-Mouline, Bâtiment Géopolis, 1015 Lausanne, Switzerland.

Abstract :

A high-resolution, biostratigraphic (calcareous nannofossils, calpionellids) chemostratigraphic (C isotope) and cyclostratigraphic (magnetic susceptibility) study was performed on the marl-limestone alternations of the Upper Berriasian–Valanginian Orpierre section, deposited in the hemipelagic setting of the Vocontian Basin (SE France). The main aims of this study were to detect orbital forcing, to estimate the duration of the Valanginian “Weissert” episode, and to discuss the palaeoenvironmental implications. Detailed calcareous nannofossil biochronology allowed the recognition of Upper Berriasian–Lower Hauterivian bio-horizons. The general trends of the $\delta^{13}\text{C}$ curve and the major positive C-isotope excursion (amplitude of 1.8‰) recorded at the Orpierre section are very similar to those found in other sections worldwide. Spectral analysis applied on high-resolution magnetic susceptibility (MS) variations coupled with frequency ratio method reveals a strong cyclic pattern related to the Earth’s orbital parameters (precession, obliquity and eccentricity). The prominent 405 kyr eccentricity cycle in the MS signal and has been used as a geochronometer to time calibrate the section. The duration of the Weissert episode, was estimated as 2.08 Myr. This duration is coherent with those obtained from the Umbria Marche Basin (~2.3 Myr) and from the Angles section (~2.14 Myr). Durations of more than 2 Myr suggest that a long perturbation in the dynamic of the global carbon cycle that is not compatible with the rapid and intense volcanic activity. Our cyclostratigraphic study indicates a minimal duration of 4.29 Myr for the Valanginian stage. The comparison between the MS signal at Orpierre and the spectral gamma ray signal recently obtained in two composite sections of the Vocontian Basin allows to propose a revised duration for the Valanginian stage of 4.695 Myr instead of 5.08 Myr.

Keywords : positive carbon isotope excursion; magnetic susceptibility; cyclostratigraphy; Valanginian; calcareous nannofossils; Vocontian Basin.

Accepted in Cretaceous Research



Contents lists available at ScienceDirect

Cretaceous Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/CretRes

Review paper

Astronomical calibration of the Valanginian “Weissert” episode: The Orpierre marl–limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France)



Guillaume Charbonnier^{a,*}, Slah Boulila^b, Silvia Gardin^c, Stéphanie Duchamp-Alphonse^a, Thierry Adatte^d, Jorge E. Spangenberg^d, Karl B. Föllmi^d, Christophe Colin^a, Bruno Galbrun^b

^a UMR CNRS 8148 IDES, Interactions et Dynamique des Environnements de Surface, Université Paris Sud XI, Bâtiment 504, 91405 Orsay, France

^b UMR-CNRS 7193 IStEP, Institut des Sciences de la Terre-Paris, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 5, France

^c UMR-CNRS 7072 CR2P, Centre de Recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 5, France

^d Institut des Sciences de la Terre, Quartier UNIL-Mouline, Bâtiment Géopolis, 1015 Lausanne, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 December 2012

Accepted in revised form 16 July 2013

Available online xxx

Keywords:

Positive carbon isotope excursion

Magnetic susceptibility

Cyclostratigraphy

Valanginian

Calcareous nannofossils

Vocontian Basin

ABSTRACT

A high-resolution, biostratigraphic (calcareous nannofossils, calpionellids), chemostratigraphic (C-isotope) and cyclostratigraphic (magnetic susceptibility) study was performed on the marl–limestone alternations of the Upper Berriasian–Valanginian Orpierre section, deposited in the hemipelagic setting of the Vocontian Basin (SE France). The main aims of this study were to detect orbital forcing, to estimate the duration of the Valanginian “Weissert” episode, and to discuss the palaeoenvironmental implications. Detailed calcareous nannofossil biochronology allowed the recognition of Upper Berriasian–Lower Hauterivian biohorizons. The general trends of the $\delta^{13}\text{C}$ curve and the major positive C-isotope excursion (amplitude of 1.8‰) recorded at the Orpierre section are very similar to those found in other sections worldwide. Spectral analysis applied on high-resolution magnetic susceptibility (MS) variations coupled with frequency ratio method reveals a strong cyclic pattern related to the Earth's orbital parameters (precession, obliquity and eccentricity). The prominent 405 kyr eccentricity cycle in the MS signal and has been used as a geochronometer to time calibrate the section. The duration of the Weissert episode was estimated as 2.08 Myr. This duration is coherent with those obtained from the Umbria Marche Basin (~2.3 Myr) and from the Angles section (~2.14 Myr). Durations of more than 2 Myr suggest that a long perturbation in the dynamic of the global carbon cycle that is not compatible with the rapid and intense volcanic activity. Our cyclostratigraphic study indicates a minimal duration of 4.29 Myr for the Valanginian stage. The comparison between the MS signal at Orpierre and the spectral gamma-ray signal recently obtained in two composite sections of the Vocontian Basin allows to propose a revised duration for the Valanginian stage of 4.695 Myr instead of 5.08 Myr.

Crown Copyright © 2013 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Early Cretaceous is marked by widespread palaeoceanographic and palaeoclimatic changes. Most especially, significant global changes occurred during the Valanginian stage. This time interval was featured by a perturbation in the global carbon cycle, recorded as a positive carbon isotope excursion (CIE) in both marine and continental environments (amplitude: 1.5–2‰) (Cotillon

and Rio, 1984; Weissert et al., 1985; Föllmi et al., 1994; Adatte et al., 2001; Erba et al., 2004; Gröcke et al., 2005; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Westermann et al., 2010; Nunn et al., 2010; Kujau et al., 2012) and known as the “Weissert” event or episode (WE) (Weissert, 1989; Erba et al., 2004; Föllmi, 2012). The Weissert episode was also characterized by a widespread biocalcification crisis, and biotic turnovers (Schlager, 1981; Föllmi et al., 1994; Graziano, 1999; Danelian and Johnson, 2001; Bersezio et al., 2002; Erba et al., 2004; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Bornemann and Mutterlose, 2008; Föllmi, 2012), associated with global warming and elevated CO_2 levels in the ocean–atmosphere system (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Morales et al., 2013). According to

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)1 69 15 48 80; fax: +33 (0)1 69 15 49 11.
E-mail address: guillaume.charbonnier@u-psud.fr (G. Charbonnier).

some authors (Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998) such perturbations would be linked to the intensification of the Paraná–Etendeka volcanism that occurred between 135.6 and 134.4 Ma according to the last geochronological data (Thiede and Vasconcelos, 2010; Janasi et al., 2011; Pinto et al., 2011).

However, large discrepancies in both absolute ages and relative duration of the Valanginian stage still remain among the different geologic time scales (Odin, 1994; Channell et al., 1995; Gradstein et al., 2004; Ogg et al., 2008; Gradstein et al., 2012). Thus, the duration of the Valanginian stage ranges between 3.8 ± 3 and 8 ± 6 Myr. A recent astronomical calibration of the Valanginian stage from sections in the Vocontian Basin provided a duration of 5.08 Myr (Martinez et al., 2013).

According to the previously cited geologic time scales, the intensification of the Paraná–Etendeka eruption occurred either during the Berriasian, Upper Valanginian or the Hauterivian. Such estimations are based on the spreading-rate model of the composite Hawaiian M-sequence (Pacific plate) that served to calculate the duration of each anomaly relative to M0r through M44r. The absence of (i) reliable radiometric ages, and (ii) a robust numerical model for Chrons contribute significantly to explain such discrepancies and more generally the uncertainties observed in the temporal calibration of the Early Cretaceous. It is thus difficult, if not impossible to link the “Weissert” episode to any magmatic activity. Particularly, Martinez et al. (2013), through an astronomical tuning of the Valanginian, show that timings of the WE and the Paraná–Etendeka volcanism are different, and thus causal link between them appears unlikely.

Numerous studies have focused on the palaeoenvironmental changes during this episode, but only a few of them attempted to estimate the duration of the CIE (Erba et al., 2004; Sprovieri et al., 2006; Gréselle et al., 2011). In order to better understand the causes and consequences of these geological processes, it is crucial to provide a duration for the “Weissert” CIE. Due to the significant developments in cyclostratigraphic studies in the last decade, astronomical calibration of Mesozoic sequences when coupled with robust biostratigraphic and/or magnetostratigraphic framework is now possible, that have significantly redounded to refine the geologic time scale (e.g., Hinnov and Ogg, 2007).

Palaeoclimatic proxies are frequently used to detect the orbital forcing in the sedimentary series. In particular magnetic susceptibility (MS) constitutes a powerful tool for detecting palaeoclimatic change (e.g. Weedon et al., 1999) and has successfully been used to estimate the duration of Mesozoic strata (e.g. Early Kimmeridgian, Boulila et al., 2008a; Early Oxfordian, Boulila et al., 2008b; Maastrichtian, Husson et al., 2011; Early Hauterivian, Martinez et al., 2012).

We studied a new reference section (Orpierre) located in the central part of the Vocontian Basin (southeastern France) with the aim to (i) detect orbital forcing in the Orpierre marl/limestone alternations using MS variations, (ii) astronomically calibrate the duration of the Weissert episode, and (iii) discuss its palaeoenvironmental implications. We carried out a cyclostratigraphic study using high-resolution sampling and magnetic susceptibility (MS) measurements at Orpierre, and established an astronomical calibration of the whole section. Then, using whole-rock stable carbon isotope data ($\delta^{13}\text{C}$ values in ‰ VPDB), we identified the Weissert episode, and inferred a duration for the CIE. We also provide a new temporal framework for the Valanginian stage and compared our results with previous studies.

2. Geological setting and stratigraphic framework

2.1. Geological setting

During the Early Cretaceous the Vocontian Basin (Southeastern France) was an area of hemipelagic sedimentation situated on the

northwestern margin of the Tethyan Ocean (Cotillon, 1984; Dercourt et al., 1993) (Fig. 1A). The basin, located at a palaeolatitude of 25–30°N (Dercourt et al., 1993), was characterized by a palaeodepth of a few hundred metres (Ferry, 1976; Donze, 1979; Wilpshaar et al., 1997). It was surrounded by three carbonate platforms, the Jura–Dauphinois Platform to the north, the Ardèche Platform to the west and the Provencal Platform to the south-west (Dercourt et al., 1986; Masse, 1993) (Fig. 1B). It was connected to the Ligurian Tethys to the east and to the Boreal basins through the Polish corridor allowing faunal and floral exchanges between the two realms (Mutterlose, 1991; Williams and Bralower, 1995) (Fig. 1A).

During the Early Cretaceous period, the weathering of Mid-European continents surrounding the basin was the main source of terrigenous material (Adate, 1988; Bréhéret, 1994). These emergent areas were represented by the Briançonnais terrain to the east, by the Ardenaise area to the north, by the Massif Central to the west, and by the Corso-Sarde block to the south. Thus, sedimentation processes in the Vocontian Basin were mainly influenced by changes in the mode and intensity in weathering on these emergent areas and in the biogenic carbonate production (Reboullet et al., 2003; Erba, 2004; Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011; Gréselle et al., 2011; Kujau et al., 2012). Thus, sediments in the basin were characterized by mixed biogenic carbonate/terrigenous materials recorded as typical marl–limestone couplets (Cotillon et al., 1980; Duchamp-Alphonse et al., 2007).

2.2. Stratigraphic framework

The Orpierre section is located in the region of the “Hautes Alpes”, in SE France. This section, firstly described by Moullade (1966), lies in the central part of the Vocontian Basin in a hemipelagic to subpelagic environment (Fig. 1C). It has been considered as a reference section due to its apparent continuous sedimentation (Moullade, 1966). However, contrary to the largely studied Angles or La Charce sections only few authors provided a biostratigraphic framework of this section (Moullade, 1966; Thierstein, 1973). The scarce occurrence of ammonoid fauna compared to the more proximal sections of Angles and La Charce may in part explain this lack of attention.

The lithology and the compiled biostratigraphy of the section are provided in Fig. 2. The outcropping section is characterized by a 250-m thick continuous succession of hemipelagic marl/limestone alternations ranging in age from the Upper Berriasian to the Lower Hauterivian. The deposits are occasionally interrupted by sedimentary perturbations (slumps). Three slumps are recognized along the section: (i) between 90.67 and 94.94 m, (ii) between 200.56 and 202.90 m, and (iii) between 224.91 and 229.21 m. The interval ranging from the Upper Berriasian to the Lower Valanginian is characterized by regular marl–limestone alternations consisting of thick limestone beds (up to 30 cm) and carbonate-rich marls. Up section (100–205 m interval), the lithology is characterized by a progressive change to a more marly interval marked by thinner beds (a few centimetres). The well-known “*Faisceau médian*” and “*Faisceau à Nicklesi*” observed at a regional scale in the Vocontian Basin, are recognized at 138 and 160 m respectively (Cotillon et al., 1980). The top of the section (Upper Valanginian–Lower Hauterivian) is marked again by regular marl/limestone alternations.

3. Materials and methods

3.1. Biostratigraphy

3.1.1. Calcareous nannofossils

A total of 110 samples were investigated through the section for the biostratigraphic study of the calcareous nannofossils. Bulk

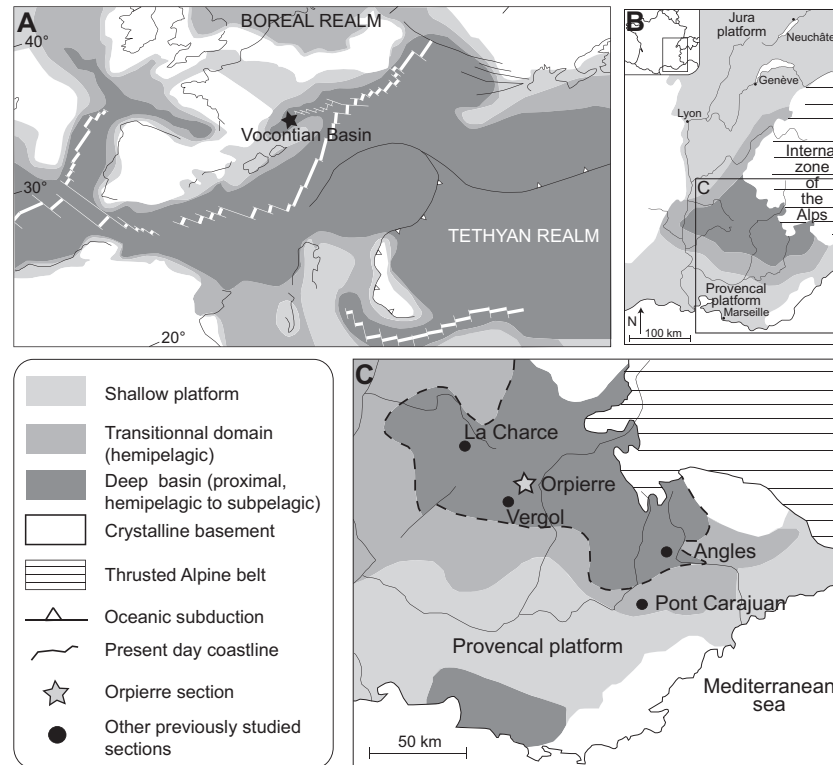


Fig. 1. Geographic and geologic setting of the studied section in the Vocontian Basin, (A) Late Jurassic to Early Cretaceous palaeogeographic map of the western Tethys (after Dercourt et al., 2000). (B) Geographic location of the Vocontian Basin (SE France) (after Ferry, 1991). (C) Location of the Orpierre studied section in the hemipelagic realm in the central part of the basin (after Cotillon et al., 1980).

sediment was processed following the standard techniques of pipette-straw slide preparation as indicated in Duchamp-Alphonse et al. (2007).

Calcareous nannofossil analysis was performed at the Centre de Recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements (CR2P) at the University of Paris VI using a Zeiss Imaging II light microscope with a magnification of 1500 \times . Three traverses corresponding to 900 fields of view (FOV) per sample were examined to look for key nannofossil species and richness. The preservation of calcareous nannofossils has been evaluated using both the visual criteria of Roth and Thierstein (1972) and Roth (1984) and SEM observations. First and last occurrences of index species (Fig. 2) were used to establish a nannofossil biostratigraphic framework. We adopted both the nannofossil scheme of Bralower et al. (1995) and that of Sissingh (1977) modified by Applegate and Bergen (1986).

3.1.2. Calpionellid assemblages

A total of 25 carbonate beds were sampled in the lower part of the section (20–38 m interval) in order to prepare thin sections for the investigation of calpionellids and determine the standard marker species and the changes in the biofacies. The calpionellid assemblage was examined at the IDES laboratory (Intéractions et Dynamique des Environnements de Surface) at the University of Paris Sud XI, using an Olympus B \times 51 light microscope with a magnification of \times 100. Each specimen was identified according to the shape of their lorica (bell, flash or cup shaped), tubular and collar respectively (Duchamp-Alphonse et al., 2009). We adopted

the calpionellid zones defined by Allemann et al. (1971), and the more recently published, refined zonations in relation to their subdivision (Pop, 1997; Grün and Blau, 1997; Rehakova and Michalik, 1997).

3.2. Carbon stable isotopes

Carbon isotope analyses were performed on aliquots of 115 powdered bulk rock samples in the stable isotope laboratory of the ISTE-UNIL at the University of Lausanne (Switzerland), using a Thermo Fisher Scientific (Bremen, Germany) Gas Bench II carbonate preparation device connected to a Delta Plus XL isotope ratio mass spectrometer (Révész and Landwehr, 2002). The CO₂ extraction was done at 70 °C. The stable carbon and oxygen isotope ratios were reported in the delta (δ) notation as the per mil (‰) deviation relative to the Vienna Pee Dee Belemnite standard (VPDB). Analytical uncertainty (2σ), monitored by replicate analyses of the international calcite standard NBS-19 and the laboratory standard Carrara Marble was not greater than $\pm 0.05\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$.

3.3. Magnetic susceptibility (MS)

A total of 2898 rock samples were collected along the 250-m thick section for magnetic susceptibility (MS) measurements. The 0–19 m interval was collected with an even step of 0.20 m, the 19–50 m and 194–250 m of 0.10 m. The 50–194 m interval is the part of the section recording major palaeoenvironmental

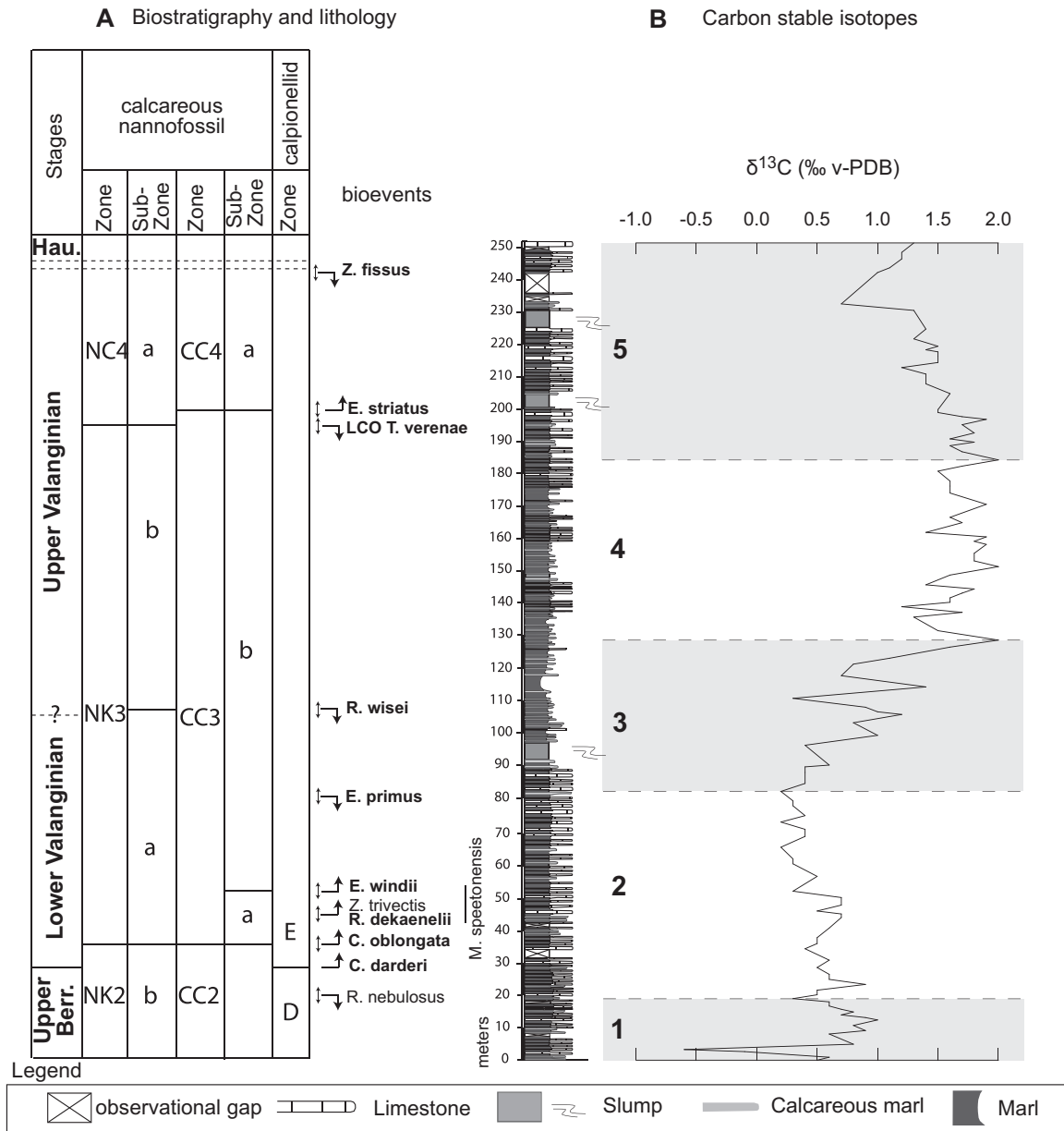


Fig. 2. (A) Biostratigraphic and lithological data of the Upper Berriasian to the Lower Hauterivian of the Orpierre section (SE France). This section is characterized by the hemipelagic marl–limestone couplets plotted with the calcareous nannofossil (biozonation from Bralower et al., 1995 modified by Applegate and Bergen, 1986) and calpionellid assemblage (biozonation from Allemann et al., 1971; refined by Pop, 1997; Grün and Blau, 1997; Rehakova and Michalík, 1997) biostratigraphy, (B) bulk carbonate carbon isotope profiles. Upper Berr. = Upper Berriasian; Haut. = Hauterivian.

changes. It was sampled in higher resolution at 0.07 m corresponding to an interval much smaller than the thinnest beds. The MS of each sample was measured in a plastic box, at the Institut des Sciences de la Terre in the University of Paris VI, using a Kappabridge MFK-1B, Agico. The MS values were normalized to sample weight after correction from blanks and expressed in m^3/kg with a precision of $\pm 8 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$.

3.4. Time series analysis

The magnetic susceptibility (MS) variations are characterized by a long-term trend, which was measured and subtracted by fitting a third order polynomial function to the data. After removal of this trend, the MS data were resampled to the thinnest sampling interval of 0.07 m, then linearly interpolated prior to spectral analysis.

For spectral analysis, we used the multitaper method (MTM, Thomson, 1982) associated with the robust red noise modelling as implemented in the SSA-MTM Toolkit (Ghil et al., 2002). In order to test the possible link between the recognized sedimentary cycles and astronomical frequencies (Laskar et al., 2004), we used the frequency ratio method (e.g., Mayer and Appel, 1999).

Finally, to obtain a duration for the section, we performed astronomical tuning using the stable 405 kyr eccentricity cyclicity (Laskar et al., 2004). Visual interpretation of the MS time series supported by both bandpass filtering and weighted average smoothing methods allow the identification of MS cyclicities.

4. Results

4.1. Biostratigraphy

4.1.1. Calcareous nannofossils

Calcareous nannofossil assemblages of the Orpierre section are generally abundant and moderately to poorly preserved, with etching being more pervasive than overgrowth. The morphology of the structures was slightly affected by dissolution. A few taxa are marked by a slight recrystallization of their delicate structures in the central area. However, based on our visual investigations the dissolution or recrystallization did not significantly affected diagnostic structures of calcareous nannofossils. Key nannofossil species were thus easily identified (Fig. 3) and allowed to propose a robust biostratigraphic framework for the Tethyan Upper Berriasian–Lower Hauterivian interval (Fig. 2). Other bio-horizons useful for refining Valanginian biochronology resulted to be absent (*P. umbellata*, *M. vetulus*) or were too rare (*N. bucheri*) at Orpierre and thus not considered.

The base of the section belongs to the youngest part of the Upper Berriasian *Cretarhabdus angustifloratus* Zone (NK2) and CC2 biozones. These zones are also characterized by the last occurrence (LO) of *Rhagodiscus nebulosus* in sample 466 M (20 m). The first occurrence (FO) of *Calicalathina oblongata* in sample 496 M (35 m), just above the FO of *Calpionellites darderi* marks the earliest Valanginian CC3a and NK3a Subzones. The entry of this marker species allows a good biostratigraphic correlation of the Berriasian–Valanginian boundary among different sections in the basin (Fig. 4). The lower part of CC3 and NK3 Zones is characterized by the FOs of *Rhagodiscus dekanellii*, *Zeugrhabdus trivectis* and *Eiffellithus windii*, the last one marks the base of CC3b Subzone (Applegate and Bergen, 1986). The lower part of CC3b is also characterized by the occurrence of the boreal marker species *Micrantholithus speetonensis* and the LO of *Eiffellithus primus*. The NK3b Subzone is marked by the LO of *Rucinolithus wisei*. Finally, the *Cruciellipsis cuvillieri* Zone (NC4) is defined by the LO of consistent *T. verena*¹, a bio-horizon which allowed to correlate between different sections from the Vocontian, Central Atlantic and Umbria Marche Basins (Fig. 4). The CC4a Subzone is marked by the FO of *Eiffellithus striatus* and the LO of *Zeugrhabdus fissus* (Duchamp-Alphonse et al., 2007). The succession of the nannofossil bio-horizons identified at Orpierre is comparable to that found at Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2007), allowing a very good biostratigraphical correlation between the two sections (Fig. 4).

4.1.2. Calpionellids

Standard calpionellid zonation is a useful tool to determine the Berriasian–Valanginian boundary characterized by the transition

between the *Calpionellopsis* and *Calpionellites* genera (Allemann et al., 1971; Remane et al., 1986; Grün and Blau, 1997; Rehakova and Michalik, 1997). Several taxa have been identified from the Orpierre section along the 466–501 bed interval corresponding to the base of the section (20–38 metres interval).

The interval of beds 466–489 (20–28.50 m) is assigned to the standard *Calpionellopsis* Zone (or Zone D in the terminology) based on the common or predominant genus *Calpionellopsis*. This interval is marked by the index species *Calpionellopsis simplex* (previously referred to as Subzone D1), *Calpionellopsis oblonga* assigned to the Subzone D2 (sensu Pop, 1994, 1997; Rehakova and Michalik, 1997) in which the index species is rare. These species are accompanied by *Tintinnopsella carpathica* and *Tintinnopsella longa* (D1–E) particularly assigned to Subzones D3–E and by several forms such as *C. elliptica* (Grün and Blau, 1997). This assemblage suggests an Upper Berriasian age for this interval.

The interval of beds 490–501 (29–38 m) is assigned to the standard *Calpionellites* Zone (or Zone E in the terminology) based on the first occurrence of the *Calpionellites darderi* in bed 490 (at 29 m). This species is rare in the first beds but the diversity of *Calpionellites* genus increases rapidly after. The *Calpionellopsis aff oblonga*, *Calpionellopsis oblonga* and *T. longa* species occur together. Thus this stratigraphic interval can be attributed to the Lower Valanginian.

4.2. Isotope stratigraphy

The carbon isotope signal of the Orpierre samples are reported in Fig. 2. The $\delta^{13}\text{C}$ values vary between -0.6 and 2‰ (Fig. 2). Five units are recognized in the carbon isotope profile (numbered 1–5 in Fig. 2), defining a pattern useful for correlation and stratigraphic purposes. At the base of the section (Unit 1), during the Upper Berriasian, the $\delta^{13}\text{C}$ values fluctuate between 0.5 and 1.0‰ . A minimal value (-0.6‰) is recorded during this interval. Unit 2 is marked by the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values (0.2 – 0.9‰) at the base of the lower Valanginian. Unit 3 corresponds to the positive excursion in a strict sense, starting from values of $\sim 0.2\text{‰}$ and reaching 2.0‰ at its maximum (amplitude 1.8‰). The positive excursion is characterized by a rather irregular rise of the $\delta^{13}\text{C}$ values. Unit 4 shows an interval of relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values (between 1.4 and 2.0‰). Follow the Unit 5 in the highest part of the section (Upper Valanginian–Lower Hauterivian) includes a progressive decrease in $\delta^{13}\text{C}$ values from 1.9 to 0.7‰ . The positive carbon isotope excursion recorded at Orpierre can be easily correlated with the C-isotope curves in the Vocontian Trough and other basins in terms of its trends, amplitude (1.8‰) and absolute values (Fig. 4).

4.3. Time series analysis

4.3.1. Magnetic susceptibility (MS) variations

MS values range from 3.43 to $42.5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ in limestone beds and from 12.1 to $69.5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ in marly interbeds (Figs. 5 and 6). MS data shows a long-term parabolic trend along the section with the lowest values at the more calcareous lower- and uppermost parts of the section, and the highest values in the more marly middle part (Fig. 5B). The marls are characterized by higher MS values due to higher % of paramagnetic content (clay minerals) and limestones by lower MS values. MS variations from limestones to marls and vice versa are very gradual (Fig. 5C), showing high-frequency cycles, which correspond to the limestone–marl couplets. At longer wavelength, MS shows high-amplitude oscillations throughout the entire section that may represent long-term variations in carbonate vs. clay contents (Fig. 5B and C). In particular, two reference lithological intervals of more massive carbonate beds, well recognized at the scale of the Vocontian Basin in the Late

¹ *T. verena* sporadically occurs also during the latest Valanginian and Hauterivian in the Vocontian Basin. Its last common occurrence in the late Valanginian corresponds to the last occurrence of this species observed in other Tethyan sections.

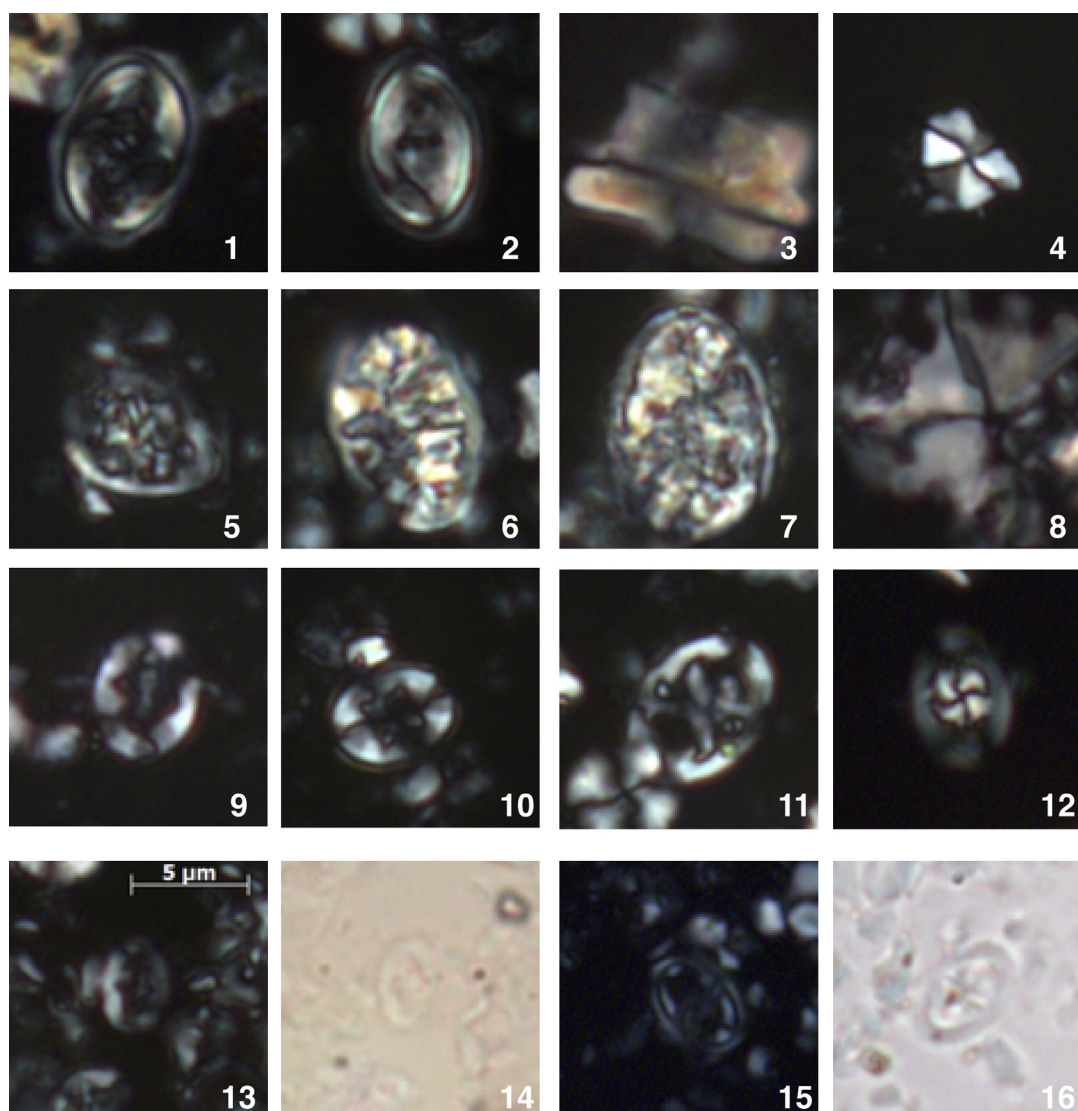


Fig. 3. Calcareous nannofossils from the Upper Berriasian–Valanginian of Orpierre section. 1, *Percivalia nebulosa*, sample 401; 2, *Percivalia fenestratus*, sample 511; 3, *Tubodiscus veranae* side view, sample 529; 4, *Rucinolithus wisei*, sample 529; 5, *Calicalathina preoblongata*, sample 511; 6, Specimen between *C. preoblongata* and *C. oblongata*, sample 529; 7, *Calicalathina oblongata*, sample 545; 8, *Micrantholithus speetonensis*, sample 529; 9, *Eiffellithus primus*, sample 524; 10, *Eiffellithus windii*, sample 529; 11, *Eiffellithus striatus*, sample 814; 12, *Rhagodiscus dekaenelii*, sample 545; 13, *Zeugrhabdothus fissus*, sample 799; 14, Same specimen as in 13, natural light; 15, *Zeugrhabdothus trivectis*, sample 799; 16, Same specimen as in 15, natural light.

Valanginian (Cotillon et al., 1980), have shown a clear link with the long-wavelength MS cycles (Fig. 5C). These two reference intervals named as “Faisceau median” and “Faisceau à Nicklesi” (Cotillon et al., 1980) match the minima of long-wavelength MS cycles (Fig. 5C). In order to quantify these observed MS cyclicities, we applied spectral analysis to the interval from 0 to 224.9 m. The uppermost part 224.9–250.9 m of the section was excluded because the presence of two significant sampling gaps: a slump at 224.9–229.2 m and an observational gap at 235.2–241.2 m. Other smaller slumps and observational gaps within the section (Fig. 5A and B) were removed prior to spectral analysis.

4.3.2. Spectral analysis and orbital tuning

The power spectrum of the untuned MS series (Fig. 7A) shows two strong peaks centred on the wavelengths of 21 and 66 m. The 21 m peak represents a regular cyclicity throughout the section, which contains at least 12 cycles, named as Ber and Val 1–Val 11 (Figs. 5 and 6). However, the 66 m peak represents only three cycles bundling Val 1–Val 11 into three or four cycles (Fig. 6). The 21 and 66 m peaks overwhelmingly dominate the powers. In order to highlight the high-frequency portion of the spectrum, we truncate their powers (Fig. 6). Therefore, we note numerous significant (>95% CL) peaks resulting most likely from a variable

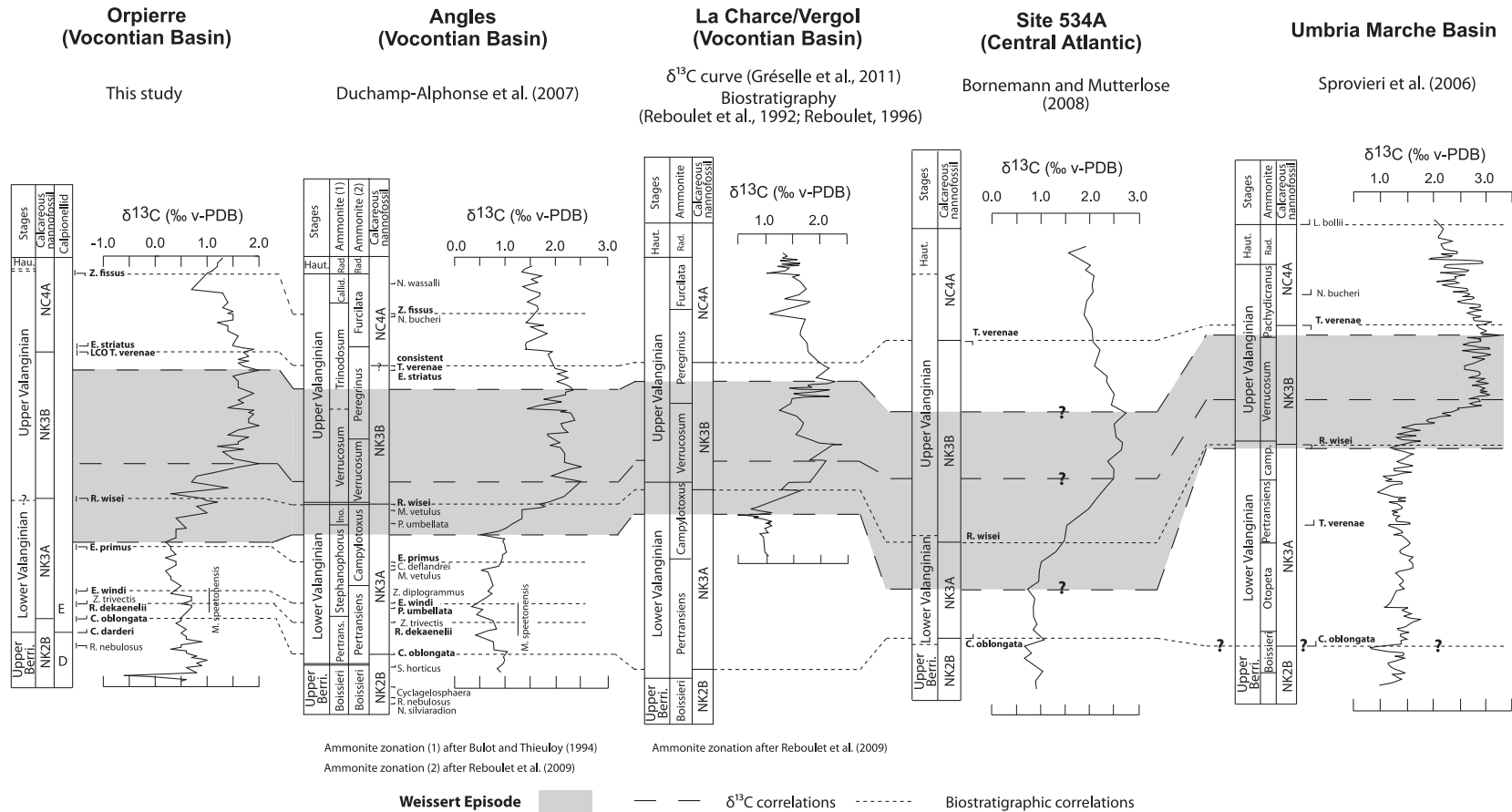


Fig. 4. Biostratigraphy and $\delta^{13}\text{C}$ record of this contribution correlated with previous studies (Sprovieri et al., 2006; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Bornemann and Mutterlose, 2008; Gréselle et al., 2011). The grey area indicates the stratigraphic extent of the Weissert episode in each section. Erba et al. (2004), in the ODP site 1149, was the first to label the C-exursion as “Weissert event”. The Vergol/La Charte and the Angles sections are marked by a different scheme in ammonite biozonation. Upper Berri. = Upper Berriasian; Haut. = Hauterivian; Pertrans. = Pertransiens; Ino. = Inostranewi; Callid. = Callidiscus; Rad. = Radiatus.

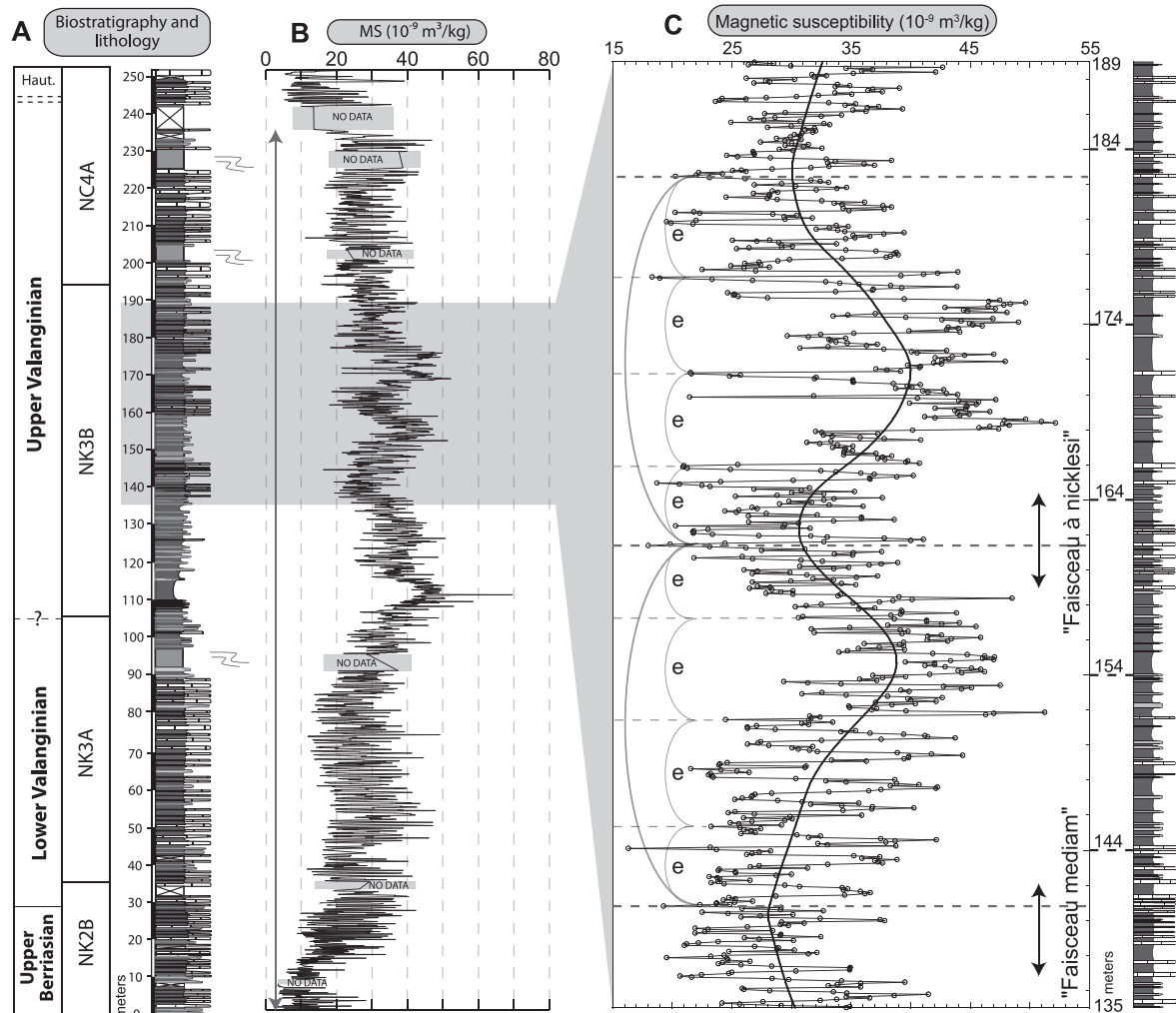


Fig. 5. Biostratigraphy, lithology and magnetic susceptibility (MS) variations of the Valanginian Orpierre section (Vocontian Basin, SE France). (A) Calcareous nannofossils standard zone (Bralower et al., 1995 modified by Applegate and Bergen, 1986) and lithology along the section. (B) MS variations, vertical double arrow corresponds to the interval used for time series analysis (see A). (C) An expanded view of MS and lithology showing the gradual variations of MS values, which are negatively correlated to carbonate content. A 20% weighted average of the MS series is performed to highlight two long-term (~20-m thick) MS cycles (indicated by thick grey arcs). These latter are interpreted as reflecting the 405 kyr eccentricity cycles, and their MS minima correspond to the well-known lithostratigraphic markers ("Faisceau médian" and "Faisceau à nicklesi", Cotillon et al., 1980) used for regional correlation. Also shown are possible short eccentricity (~100 kyr) MS cycles (indicated by thin grey arcs) within the 405 kyr eccentricity ones. The couplets are recorded by the highest frequency MS cycles, which are interpreted as precession cycles.

sedimentation rate. In general, spectral peaks can be either single or grouped into wavelength bands. We note wavelengths of 0.71 m, 0.79–0.88 m, 0.94–1.02 m, 1.1–1.2 m, 1.37 and 1.44 m, 2.76 m, 6.46 m, and 11.3 m. Visual inspection of the MS variations shows that the wavelengths of 0.71 m, 0.79–0.88 m, and 0.94–1.02 m correspond to the thicknesses of the limestone–marl couplets (Fig. 5C). In order to interpret these wavelengths in terms of possible orbital frequencies, we compare their ratios (Table 1A) with the ratios of astronomical frequencies in the La2004 model of Laskar et al. (2004) (Table 1B). Wavelengths from 0.71 to 1.02 m match the precession periods, those from 1.1 to 1.44 m may match the obliquity band, and wavelength of 6.46 m (± 0.35 m) corresponds to the short eccentricity. Accordingly, the strong peak of 21 m corresponds most likely to the 405 kyr eccentricity component since the ratio of the mean short eccentricity periods (97.6 and

127.5 kyr, see Fig. 7C) and the 405 kyr, i.e. $112.5:405 = 0.27$ is close to the ratio of the two wavelength 6.46 and 21 m, i.e. $6.46:21 = 0.31$. Finally, the strongest peak of 66 m does not match any of the eccentricity periods. It may correspond to a distorted long eccentricity term or to a shortened period of the long eccentricity (Laskar et al., 2004).

To check this interpretation, we tune Val 1–Val 12 MS cycles to the 405 kyr periodicity (Fig. 6B), and then we compare the spectrum of the untuned data with that of the tuned data, in parallel with the spectrum of the theoretical astronomical periods estimated for the Valanginian time interval (Fig. 7C). We note that the 0.71 m is calibrated to 15.1 kyr, close to the shortest precession period of 15.7 kyr. The two wavelength bands of 0.79–0.88 m and 0.94–1.02 m are calibrated to period bands of 16.4–17.2 kyr and 18.6–21.3 kyr respectively. These two period bands are close to the

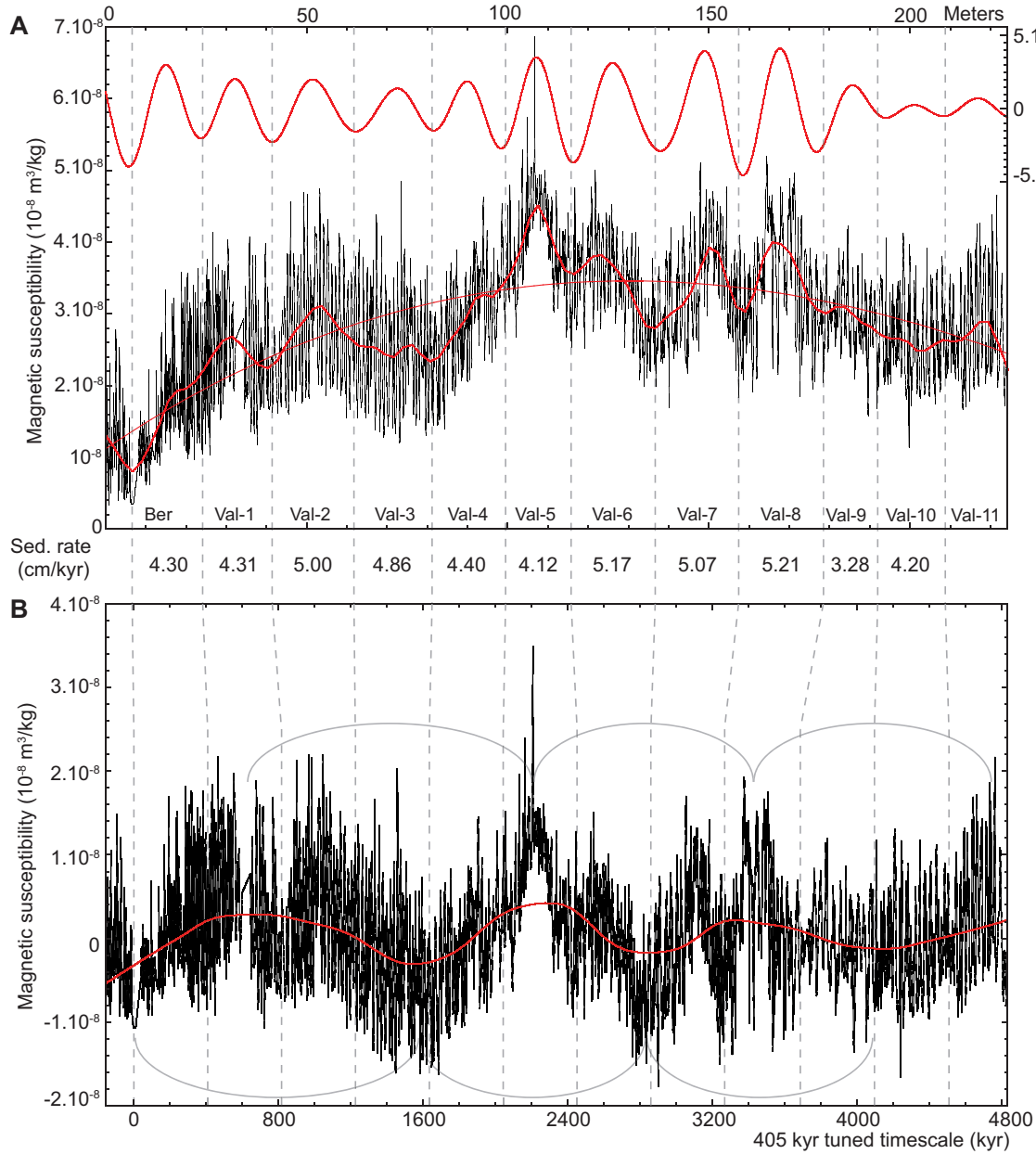


Fig. 6. Magnetic susceptibility (MS) variations and 405 kyr orbital tuning of the Valanginian Orpierre section (Vocontian Basin, SE France). (A) Raw MS obtained by removal of the slumps (see Fig. 2B). A second-order polynomial fit and a 4% weighted average of the series are shown. A Gaussian bandpass (0.052 ± 0.02 cycles/m) filter output is also applied to isolate the ~20-m thick cycles (Val 1–Val 12). These latter are interpreted as reflecting 405 kyr eccentricity cycles (see text for discussion). (B) 405 kyr tuned MS after removal of the second-order polynomial fit in 'A', a 20% weighted average of the detrended series is performed to highlight long-term MS cycles interpreted as possible shortened or distorted long-period eccentricity cycles (indicated by grey arcs, see Fig. 4A, see "Section 4.3.2" for discussion). Sedimentation rates inferred from the 405 kyr orbital tuning are also given.

precession cycle bands P2 and P1 (Fig. 7C). The ensemble of wavelengths of 1.1–1.44 m is calibrated to period band ranging from 24.3 to 34 kyr. The period band from 26.4 to 34 kyr is close to the obliquity components. In particular, the strong peak of 34 kyr may correspond to the mean period of obliquity component O1 (35.8 kyr). However, the period of 24.3 kyr may represent either an

obliquity component (O3) or a longer precession (P2) where the 405 kyr tuning does not correct local variations in sedimentation rate. The peak of 2.76 m calibrated to 65 kyr is below 90% CL. The peak of 6.46 m seems to split into two calibrated periods of 138 and 170 kyr, and it becomes less significant (below 95% CL). The 138 kyr may represent the 127.4 kyr eccentricity in the La2004 model.

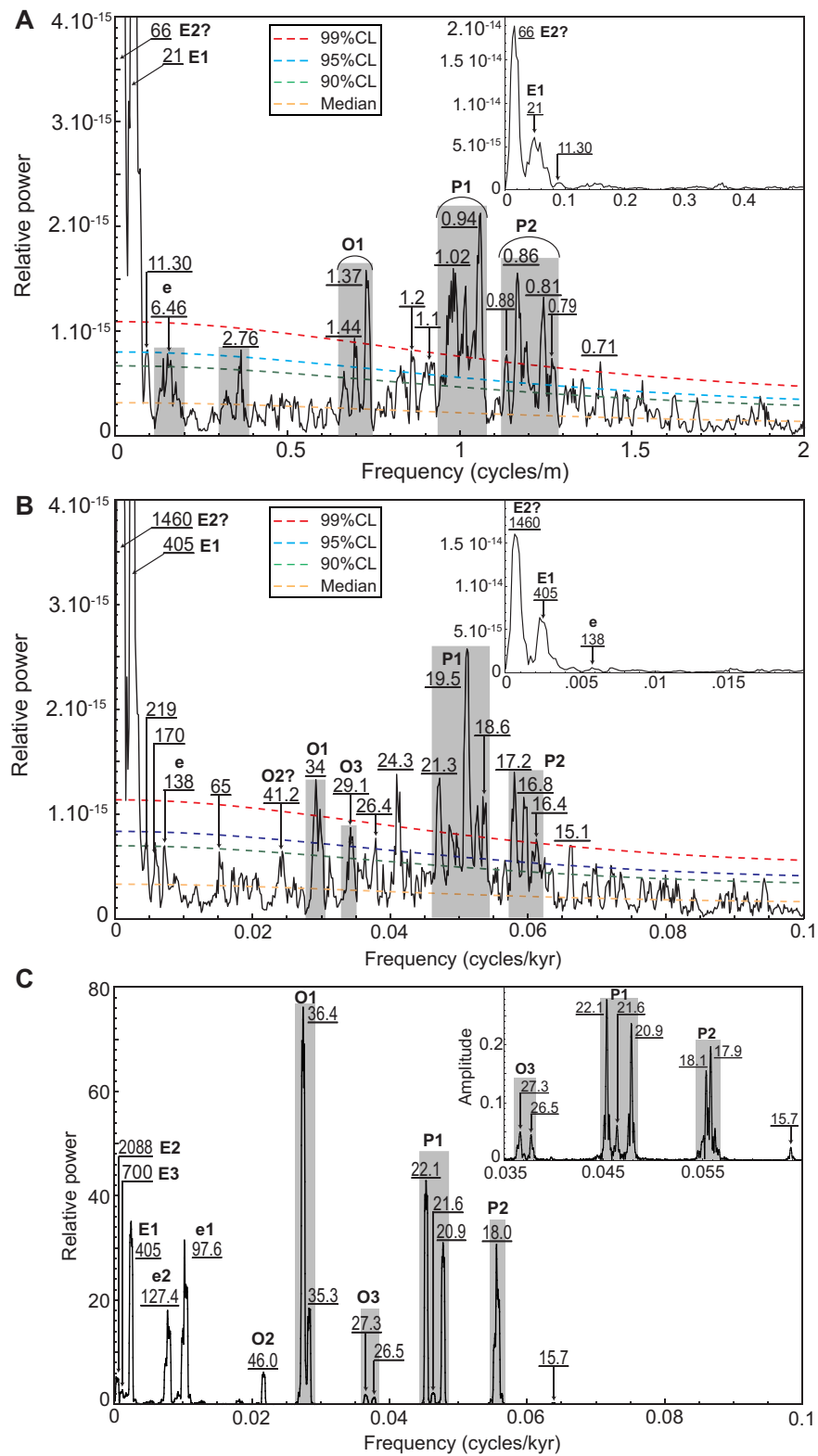


Table 1A

Period ratios between bands identified in the sedimentary spectrum.

	0.84	0.98	1.15	1.4	6.46	21
0.84	1					
0.98	0.857	1				
1.15	0.730	0.852	1			
1.4	0.600	0.700	0.821	1		
6.46	0.130	0.152	0.178	0.217	1	
21	0.040	0.047	0.055	0.067	0.308	1

Table 1B

Period ratios between orbital cycles deriving from the La2004 solution for the 140.2–133.9 Ma interval (Laskar et al., 2004).

	P2	P1	O3	O1	e	E1
P2	1					
P1	0.837	1				
O3	0.669	0.799	1			
O1	0.502	0.600	0.750	1		
e	0.160	0.191	0.239	0.319	1	
E1	0.044	0.053	0.066	0.089	0.278	1

Finally, the peak of 11.3 m is calibrated to 219 kyr, and becomes below the 95% CL.

In summary, the calibrated periods show similarities with astronomical periodicities at the precession and obliquity cycle bands, but not at the short eccentricity. The short eccentricity appears in the spectra with very low peaks. However, the 405 kyr eccentricity is recorded with a strong peak. This constellation is also noted for the Kimmeridgian limestone–marl alternations of southeastern France (Boullila et al., 2008a). Thus, results of frequency ratios supported by orbital tuning and similarities between the tuned spectrum (Fig. 7B) and the astronomical spectrum (Fig. 7C) show together evidence for orbital forcing. We conclude that the precession was the main driver of the deposition of the Orpierre limestone–marl alternations, with a modulation by the orbital eccentricity cycle. In particular, the 405 kyr eccentricity cycle is prominent, and used here to time calibrate the section (see below). Basing on the 405 kyr orbital tuning, a minimal duration of the time involved in the deposition of the section is estimated as 4.86 Myr.

5. Discussion

5.1. The Weissert episode

The Weissert episode is marked by a global positive carbon isotope excursion (CIE) in the bulk $\delta^{13}\text{C}$ curve composed of two parts: the positive excursion sensu stricto (CIE, amplitude 1.5–2‰) and the relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values (isotopic plateau) before a progressive decrease (Erba et al., 2004) (Fig. 4). The $\delta^{13}\text{C}$ bulk signal in the Orpierre section (Figs. 2 and 8) correlates well with that of other reference sections (Fig. 4) capturing well the Weissert episode (amplitude 1.8‰), in its two distinct parts (i.e., the CIE and the high $\delta^{13}\text{C}$ values).

5.1.1. Astronomical calibration

Using the 405 kyr astronomical calibration of the magnetic susceptibility (MS) variations, we calculated a minimal duration of 2.08 Myr to the entire CIE Weissert episode (Fig. 8). The increasing part of the CIE is assessed at ~ 0.94 Myr, while the relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values are estimated as ~ 1.14 Myr (Fig. 8).

Previous cyclostratigraphic studies using different approaches and palaeoclimatic proxies revealed the orbital forcing of the

Valanginian sequences from several basins (Vocontian and Umbria Marche Basins). Gréselle and Pittet (2010) performed a detailed field study using cycle thicknesses and hierarchical links between lithological sequences on the marl–limestone alternations of a composite section in the Vocontian Basin (La Charce/Morenas/Vergol). They identified small, medium and large-scale sequences bundling the elementary sequences corresponding to the marl–limestone couplets. They attributed the marl–limestone couplets to the precession cycle, and the small and medium sequences to the 100 and 400 kyr eccentricity cycles. These authors obtained a total duration of 1.5 Myr for the Weissert episode. Sprovieri et al. (2006) compiled a composite $\delta^{13}\text{C}$ record from the Middle Berriasian to the Lower Aptian of the Umbria Marche Basin (Central Italy). They applied time series analysis to their $\delta^{13}\text{C}$ signal and demonstrated the strong expression of the 405 kyr and 2.4 Myr eccentricity cyclicities. Using the 405 kyr astronomical calibration, they found a duration of 2.3 Myr of the Weissert episode. An astronomical calibration of the Valanginian stage was recently proposed for composite sections in the Vocontian Basin (Reynier–Angles, and Vergol–Morénas–La Charce sections) spanning the Upper Berriasian to the Lower Hauterivian (Martinez et al., 2013). These authors showed the dominance of the 405 kyr eccentricity cycle, providing a duration of 5.08 Myr for the Valanginian stage (see Section 5.2.1). If we use the Valanginian time scale of Martinez et al. (2013) and the Angles reference $\delta^{13}\text{C}$ curve of Duchamp-Alphonse et al. (2007), we can estimate a duration of 2.14 Myr for the Weissert episode (Fig. 8).

The cyclostratigraphic results of Orpierre differ significantly from those of Gréselle and Pittet (2010) are likely due to the different analytical procedure adopted. Gréselle and Pittet (2010) used a stratonom approach whereas, we adopted a cyclostratigraphic spectral analysis that seems to be a more accurate approach for the detection of astronomical cyclicities in the sedimentary record, and for the establishment of astronomical time scales (e.g., Hinnov and Ogg, 2007). The duration of the Weissert episode obtained in this study is in agreement with that proposed by Sprovieri et al. (2006), and with that of Martinez et al. (2013). A Comparison of Orpierre results with those from reference sections (Sprovieri et al., 2006; Martinez et al., 2013) suggests that despite the occurrence of a slump in the lower part of the Weissert episode the sedimentary succession at Orpierre is continuous. This duration is also consistent with the estimation (~ 2 Myr) of Erba et al. (2004),

Fig. 7. 2π -MTM power spectra obtained using the multitaper method (Thomson, 1982) as implemented in SSA-MTM Toolkit (Ghil et al., 2002). Noise modelling results were estimated with linear fitting and median filtering (0.5 cycles/m for the untuned data in 'A', and 0.02 cycles/kyr for the tuned data in 'B'). (A) Spectrum of the detrended magnetic susceptibility (MS) series (removal of second-order polynomial fit shown in Fig. 5A) with the two high-power ($\sim 1.6 \times 10^{-14}$ and $\sim 6 \times 10^{-15}$) peaks in the low frequencies (21- and 66-m wavelengths) truncated to emphasize the high-frequency portion of the spectrum. Most peaks exceeding 99% and 95% CL are labelled (in metres). *Inset*: spectrum over [0, 0.5 cycles/m] expands the low-frequency spectrum. (B) Spectrum of the detrended 405 kyr tuned MS series (shown in Fig. 3B) with the two high-power ($\sim 2 \times 10^{-14}$ and $\sim 6 \times 10^{-15}$) peaks in the low frequencies (1460- and 450-kyr periods) truncated to emphasize the high-frequency portion of the spectrum. Most peaks exceeding 99% and 95% CL are labelled (in kyr). *Inset*: spectrum over [0, 0.02 cycles/kyr] expands the low-frequency spectrum. (C) Spectrum of La2004 astronomical parameters (Laskar et al., 2004) in ETP format (Eccentricity, Tilt, Precession) for the interval 140.2–133.9 Ma, corresponding to the Valanginian Stage according to GTS 2008 (Ogg et al., 2008). *Inset*: amplitude spectrum over [0.035, 0.065 cycles/kyr] details periodic compounds of the high-frequency spectrum. Symbols (main astronomical periods): E1, E2 and E3 are long-period eccentricity terms of respectively g_2 – g_3 (405 kyr), g_4 – g_3 (~ 2.1 Myr), and g_1 – g_5 (~ 700 kyr) secular frequencies (see Laskar et al., 2004, for detail); e1, e2 or e: short eccentricity (~ 100 kyr) terms; O1, O2 and O3: obliquity terms; P1 and P2: precession terms.

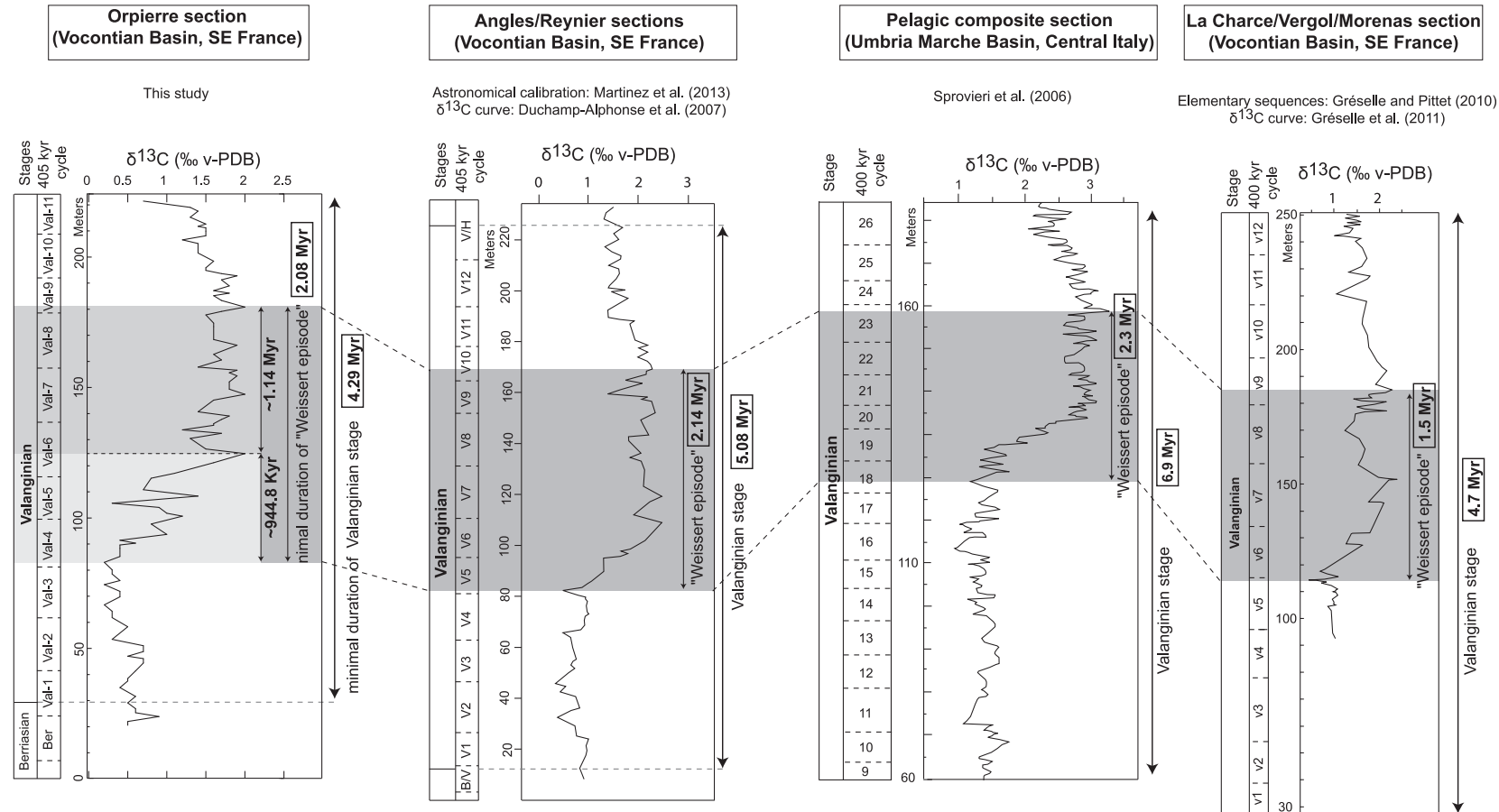


Fig. 8. Bulk carbonate carbon isotope data and astronomical calibration of the Weissert episode in the Orpierre section (this study), and comparison with previous studies (Sprovieri et al., 2006; Gréselle and Pittet, 2010; Gréselle et al., 2011; Martinez et al., 2013).

who described the extent of the episode between the uppermost part of Chron CM12 and the upper part of Chron CM11. The orbital tuning proposed in our study confirms a duration of the Weissert episode >2 Myr.

5.1.2. Palaeoenvironmental implications

The 405 kyr orbital calibration at Orpierre constrains a duration of 2.08 Myr for the global carbon cycle perturbation corresponding to the Weissert episode. We have compared this duration with those of the oceanic anoxic events (OAEs) in the Mesozoic era and their implications in terms of driving forces (Table 2).

The Jurassic Toarcian oceanic anoxic event (T-OAE) is marked by a rapid (~300 to ~500 kyr, Kemp et al., 2011) and high-amplitude (up to 6‰) negative CIE. Similarly, the Early Aptian Selli level (OAE1a) is represented by a rapid negative carbon isotope shift (1.5–3‰, ~22–47 kyr) (Li et al., 2008; Malinverno et al., 2010). An orbital chronology allows to propose a total duration of ~1.0 to 1.27 Myr for this level (Li et al., 2008; Malinverno et al., 2010). As with the Weissert episode, the Bonarelli level (OAE2) at the Cenomanian–Turonian transition is characterized by a positive CIE (amplitude: 2–3‰). Durations from 119 to 148 kyr were estimated for the Bonarelli CIE and from 430 to 601 kyr for the entire event (Sageman et al., 2006; Voigt et al., 2008). Some studies have recently suggested that the Madagascar/Caribbean LIP activity was the cause of the OAE2 (Kuroda et al., 2007; Turgeon and Creaser, 2008; Adams et al., 2010; Barclay et al., 2010). Also, similar timings of Ontong Java plateau and the OAE1a suggest that this event was triggered by massive LIP volcanism (Mehay et al., 2009; Tejada et al., 2009; Kuroda et al., 2011), while methane hydrate dissociation may have played a minor role (Mehay et al., 2009). In contrast, the cause of the negative excursion associated to the T-OAE is largely debated. Some authors suggest a link to the emplacement of the Karoo–Ferrar LIP (e.g. Suan et al., 2008) whereas others have proposed the release of methane gas hydrate as a driving force (e.g. Hesselbo et al., 2000; Kemp et al., 2005; Mazzini et al., 2010).

Methane hydrate dissociation and massive volcanism as driving forces are responsible to abrupt and intense changes in global carbon cycling (~20 kyr and ~150 kyr respectively, e.g., Cui et al., 2011; Sageman et al., 2006) (Table 2). These events are also associated with massive sequestration of organic matter under global bottom water anoxia. As it has been often proposed for the OAEs, some authors (Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Weissert et al.,

1998; Erba et al., 2004) suggested that the Valanginian perturbations were caused by massive subaerial volcanism associated to the intensification of the Paraná–Etendeka volcanism activity (LIP). Erba et al. (2004) interpreted the Valanginian episode as an OAE (Weissert OAE) with volcanism as the main driver. However, the duration of the Weissert episode (>2 Myr) and particularly the positive CIE (~945 kyr) suggest a long and gradual perturbation in the dynamic of the global carbon cycle that is not compatible with a rapid and severe process from massive volcanism. Thus, Westermann et al. (2010) suggested that the Valanginian CIE might have been triggered by continental organic matter storage associated to changes in moisture levels under humid climate. Studies have furthermore shown that ocean anoxia during the Weissert episode was not globally widespread (Westermann et al., 2010; Kujau et al., 2012).

As a consequence, the major difference in the duration of the carbon cycle perturbation between the Weissert episode and the other Mesozoic events requires an alternative driving force rather than LIP's volcanism or methane hydrate dissociation. Moreover, the absence of global deposition of marine organic-rich sediments ("black shale") during this interval strengthens the idea that the Weissert episode is not compatible with rapid and intense LIP activity. This hypothesis is corroborated by the new astrochronology of the Valanginian stage proposed by Martinez et al. (2013), showing that the estimated ages for the Weissert episode systematically precede the age of emplacement of the Paraná–Etendeka activity.

5.2. Duration of the Valanginian stage and calcareous nannofossil biozones

5.2.1. Duration of the Valanginian stage

Although the base of the Valanginian stage has not been ratified by the ICS, the members of the subcommission on Cretaceous stratigraphy of the International Union of Geological Sciences (IUGS), after the Brussels Symposium (1995) and the International Geological Congress in Florence (2004), agreed to consider the calpionellid *Calpionellites darderi* as the preferred criteria to define the Berriasian–Valanginian boundary. *C. darderi* is easily recognizable in well-preserved samples, has a very wide geographic distribution in both pelagic/hemipelagic facies of the Tethyan realm, from Mexico to Anatolia, thus allowing long-range

Table 2
Comparison of durations and driving forces between different Mesozoic events.

Stage	Event	Carbon isotope excursion	Section/site	Duration (events)	Duration (CIE)	References	Driving forces	References
Early Toarcian	T-OAE	Negative 5–8‰	Peniche (Portugal)/Dotternhausen (Germany)		~300–500 kyr	Kemp et al., 2011	Methane hydrate dissociation	Hesselbo et al., 2000; Kemp et al., 2005; Mazzini et al., 2010
Valanginian	Weissert episode	Positive 1.5–2‰	Umbria Marche Basin Angles/Reynier Orpierre section (Vocontian Basin)	WE: 2.3 Myr, Total isotopic event: 5.3 Myr WE: 2.14 Myr WE: 2.08 Myr	~945 kyr	Sprovieri et al., 2006 This study This study	Karoo–Ferrar LIP Paraná–Etendeka LIP??	Suan et al., 2008 Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998; Erba et al., 2004
Early Aptian	Selli level (OAE1a)	Negative 1.5–3‰	APTICOR (Italy), Santa Rosa (Mexico), Site DSDP 398	OAE1a: 1.0–1.28 Myr	~22–47 kyr	Li et al., 2008; Malinverno et al., 2010	Ontong Java LIP	Mehay et al., 2009; Tejada et al., 2009; Kuroda et al., 2011 Jahren et al., 2005; van Breugel et al., 2007
Cenomanian/Turonian	Bonarelli level (OAE2)	Positive 2–3‰	Wunstorf (northern Germany), Bridge creek limestone (Colorado)	OAE2: 430–601 kyr, Total isotopic event: 847–885 kyr	119–148 kyr	Voigt et al., 2008; Sageman et al., 2006	Methane hydrate dissociation Madagascar/Caribbean LIP	Kuroda et al., 2007; Turgeon and Creaser, 2008; Adams et al., 2010; Barclay et al., 2010

correlation. Detailed integrated biostratigraphies of calpionellids, ammonites and calcareous nannofossils carried out in the sedimentary successions of the Vocontian Basin (Montbrun les Bains, Angles, SE France), Betic Cordillera (Cañada Luenga) and Western Balkan Mountains (Barlya, Bulgaria) have documented that the FO of *C. darderi* (e.g. the base of the *Calpionellites* Zone) occurs almost in coincidence with the base of *Th. pertransiens* ammonite Zone and it is followed later by the FO of nannofossil *Ca. oblongata* (Allemann and Remane, 1979; Company and Tavera, 1982; Bulot et al., 1996; Aguado et al., 2000; Petrova et al., 2011). Thus, the Berriasian–Valanginian boundary can be precisely identified according to these integrated bio-horizons. In the Orpierre section the base of the Valanginian stage is accurately identified in the section by the first occurrence of *C. darderi* (base of Calpionellid Zone E) just below the first occurrence of *Ca. oblongata*. The top of the Valanginian stage is, instead, poorly constrained due to the absence of biostratigraphically significant fossils and the presence of a local perturbation (observational gap). It was tentatively placed at the base of the massive limestone bed, which represents a regional lithostratigraphic marker for the Valanginian–Hauterivian transition in the Vocontian Basin (Cotillon et al., 1980). Nine complete 405 kyr eccentricity cycles (Val 2–Val 10) in the Valanginian at Orpierre provide a duration of 3.645 Myr. In addition, the Val 1 and Val 11 cycles identified at the Berriasian/Valanginian boundary and at the top of the section provide durations of 274.57 and 372.67 kyr respectively. Therefore orbital tuning allows to propose a minimal duration of 4.29 Myr for the Valanginian stage.

Previous ages proposed for the Berriasian–Valanginian boundary ranges between 131 ± 4 Ma (Odin, 1994) and 140.2 ± 3 Ma (GTS 2004, Gradstein et al., 2004; GTS 2008, Ogg et al., 2008) and the duration of the Valanginian stage ranges between 8 ± 6 Myr according to Odin (1994), and 3.8 ± 3 Myr according to GTS 2004. The recent Geologic Time Scale GTS 2012 (Gradstein et al., 2012) proposes a duration of 5.5 ± 0.6 Myr for the Valanginian based on magnetostratigraphic studies correlated to the M-sequence of marine magnetic anomalies (sea floor spreading interpolation). Sprovieri et al. (2006) used a 405 kyr orbital calibration in the Umbria Marche Basin to propose a longer duration of 6.9 Myr for the Valanginian. The International Chronostratigraphic Chart (International Chronostratigraphic Chart (ICC) 2012, <http://www.stratigraphy.org/column.php?id=Chart/Time%20Scale>) adopted the duration of 6.9 Myr of Sprovieri et al. (2006). However, we noted that the biostratigraphic assignment made by Sprovieri et al. (2006) to define the Valanginian stage is not rigorous (see Section 5.2.2) and could have exaggerated the duration of the Valanginian stage. Thus reconsidering the biostratigraphic lower boundary of the Valanginian stage (see Section 5.2.2) and the tuning of Sprovieri et al. (2006), a duration of 5.39 Myr can be proposed for the Umbria Marche Basin. The recent orbital calibration of the Valanginian stage of Martinez et al. (2013) provided a duration of 5.08 Myr. These authors used high-resolution spectral gamma-ray (SGR) measurements on composite reference sections (Reynier/Angles, Vergol/Morénas/La Charce) in the Vocontian Basin. The 405 kyr orbital tuning at Orpierre using magnetic susceptibility (MS) variations suggests a shorter duration of 4.29 Myr. In order to explain the difference in duration between this study and that of Martinez et al. (2013) we carefully compared the MS signal at Orpierre, and the SGR signal at Angles/Reynier and Vergol/Morénas/La Charce (Fig. 9).

MS and SGR variations show similar high- and low-frequency cyclicities, both reflecting lithological variations from clay versus carbonate contents. The Orpierre section, the Angles/Reynier and the Vergol/Morénas/La Charce composite sections are easily correlatable owing to similarities in MS and SGR variations, and in lithostratigraphic, and biostratigraphic markers (Fig. 9). Further

detail of this correlation is obtained at the 405 kyr eccentricity cycle band using bandpass filtering. The correlation shows that the upper part of Valanginian, above the most marly interval, contains six cycles (Val 6–Val 11) in all the sections. Despite the presence of a slump and an observational gap within the upper Val 11 cycle at Orpierre, the composite sections of Martinez et al. (2013) record very well the Val 11 cycle. The lower part of Valanginian below the most marly interval contains only three complete cycles (Val 2–Val 4) and one incomplete (Val 1) at Orpierre while it contains five complete cycles (Val 2–Val 6) and one incomplete (cycle Val 1) in the composite sections of Martinez et al. (2013). Thus, difference of two 405 kyr cycles exists between Orpierre and the composite sections of Martinez et al. (2013) within the lower part of the Valanginian. Explaining such a difference is not trivial. In the Vergol/Morénas/La Charce composite section the 405 kyr cycles are poorly expressed (Fig. 9B and Fig. 3 of Martinez et al., 2013) and a 8-m thick slump occurs. At Orpierre a 5-m thick slump and an observational gap of 2 m occur, but the 405 kyr MS cycles are well expressed. In contrast, Reynier/Angles composite section continuously documents the 405 kyr cycles. The presence of a hiatus at Orpierre can be inferred comparing its $\delta^{13}\text{C}$ records with the Angles section (Fig. 4). The $\delta^{13}\text{C}$ at Angles shows more amplitudes in the interval between the FO of *Ca. oblongata* and the FO's of *Z. trivectis* and *R. dekaenelii*: it decreases from 1 to 0.4‰, and then rapidly increases reaching 0.9‰, whereas at Orpierre, in the same interval, it increases from 0.5 to 0.7‰ (Fig. 4). Therefore the reduced space among these nannofossils FO's is consistent with a possible hiatus. A detailed comparison between the MS signal recorded at Orpierre and the SGR signal at Reynier (Fig. 9B) points to a hiatus of one 405 kyr cycle at Orpierre located between the FO of *Ca. oblongata* and the FO's of *Z. trivectis* and *R. dekaenelii*.

A detailed comparison between the MS and SGR signals between Orpierre and Reynier shows that the Berriasian/Valanginian (B/V) boundary is not defined in the same way. The lower part of the Reynier and Orpierre sections is characterized by three marly intervals clearly detected in the MS and SGR records as maxima (shaded intervals in Fig. 9B). According to this correlation, the well-defined Berriasian/Valanginian boundary at Orpierre should be shifted up at Reynier by one 405 kyr eccentricity cycle. In fact, the B/V boundary at Orpierre is precisely identified by the FO of *C. darderi* just below the FO of *Ca. oblongata*, while at Reynier it has been fixed by Martinez et al. (2013) at the base of *Th. pertransiens* ammonite Zone (Martinez et al., 2013). The ammonite zones of this section are poorly detailed in Martinez et al. (2013). These authors did not perform a new biostratigraphic study for the Reynier section and ammonite zones are defined by correlating the spectral gamma-ray signal with that of Vergol section. These authors adopted the ammonite and calpionellid biozonations established by Le Hégarat (1971) but the nannofossil zones which are reported against ammonites in their Fig. 5 are those identified by Duchamp-Alphonse et al. (2007) from the Angles section. The biostratigraphic study really performed along this section was done by Le Hégarat (1971) that located the B/V boundary at the base of D3 calpionellid Subzone marked by the LO's of *C. alpine* and *C. oblonga* and the FO of *L. hungarica*. Since the work of Le Hégarat (1971), the definition of the B/V boundary has changed, being now identified by the FO of *C. darderi* at the B3/E Subzone transition. Thus, the B/V boundary at Reynier must be shifted upward by at least 15 m, which corresponds to a 405 kyr eccentricity cycle. The lack of a rigorous biostratigraphic approach of Martinez et al. (2013) concerning the position of the Berriasian/Valanginian boundary in addition to the presence of a hiatus at Orpierre well may explains the different duration between the two sections.

Accordingly, we propose revised durations of the Valanginian stage as follows. Assuming an exaggeration of a 405 kyr cycle in

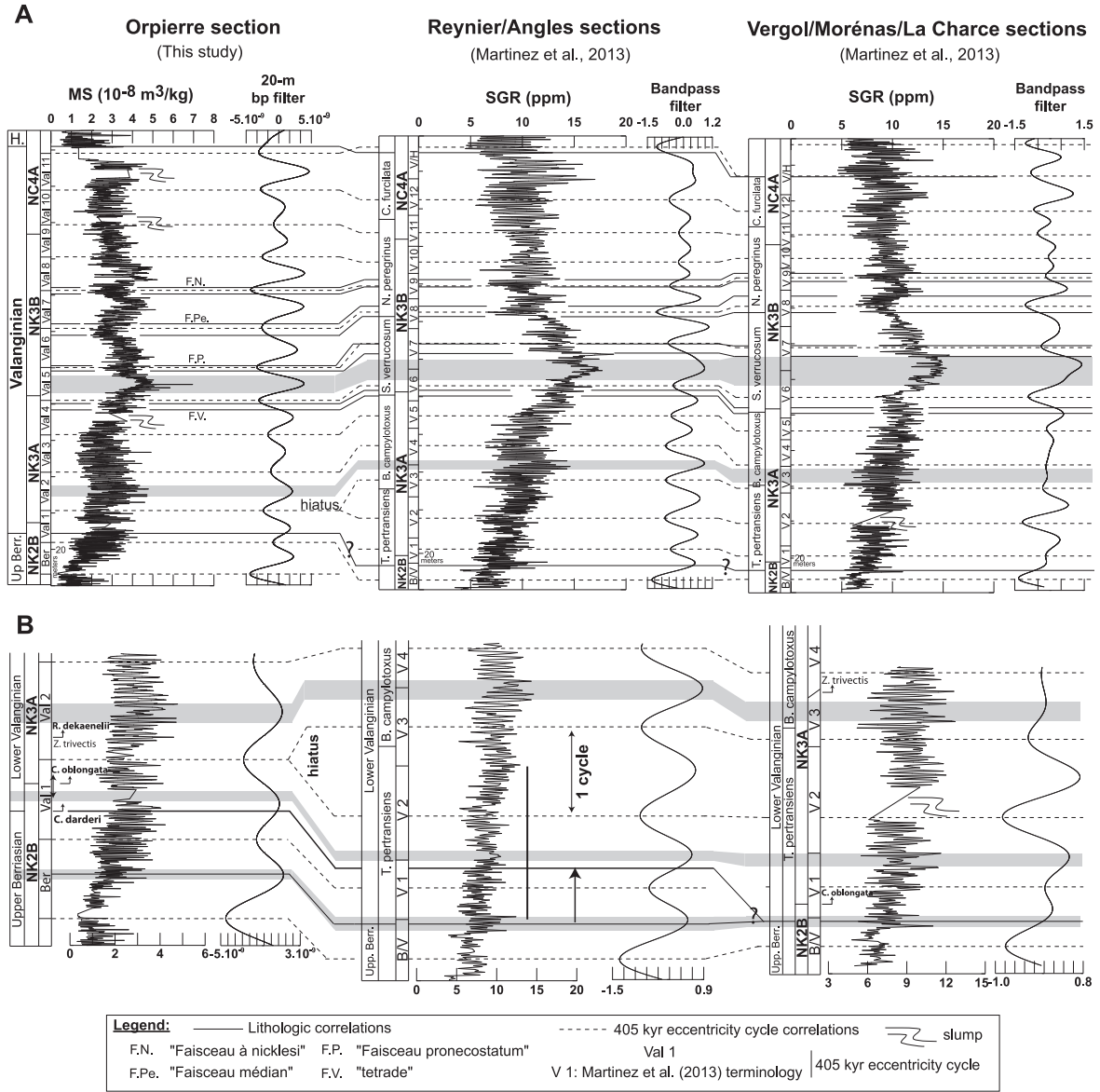


Fig. 9. Cyclostratigraphic correlation of Valanginian sections from the Vocontian Basin (SE France). (A) Cyclostratigraphic correlation of the Valanginian stage between magnetic susceptibility (MS) variations at Orpierre section (this study) and spectral gamma-ray (SGR) variations at composite sections (Reynier/Angles and Vergol/Morénas/La Charce, Martinez et al., 2013). Bandpass filtering is performed to recover the interpreted 405 kyr eccentricity cycles. Shaded intervals represent maxima of MS and SGR signal correlated along the sections. (B) Expanded view of the Lower part of the Valanginian in "A". Note that the Berriasian/Valanginian (B/V) boundary at Reynier is poorly defined; basing on our cyclostratigraphic correlation we suggest shifting the boundary up section by one 405 kyr eccentricity cycle (see Section 5.2.1 for discussion).

Martinez et al. (2013) the Valanginian duration could be reassessed at 4.675 Myr ($=5.08 - 0.405$ Myr). Adding a 405 kyr cycle at Orpierre to compensate the possible hiatus, the duration would result in 4.695 Myr ($=4.29 + 0.405$ Myr). Thus, the duration of the Valanginian stage should be between 4.675 and 4.695 Myr. This duration is very close to that proposed by Gréselle and Pittet (2010) from Vergol/Morénas/La Charce composite section (4.7 Myr) but using marl–limestone couplets' counting, and differs from that proposed by Sprovieri et al. (2006) (5.39 Myr) from the Umbria Marche Basin using 405 kyr orbital tuning.

5.2.2. Duration of the NK3 and CC3 Nannofossil biozones

The base of NK3 and CC3 biozones are marked by the first occurrence of *C. oblongata*, while the tops are defined by the last occurrence of consistent *T. veranae* and the FO of *E. striatus* respectively. The CC3 and NK3 Zones are also subdivided into two Subzones CC3a and CC3b, which are separated by the FO of *E. windii*, and NK3A and NK3B by the LO of *R. wisei* respectively. Using the 405 kyr astronomical calibration of the Orpierre section, the durations of NK3 and CC3 Zones are estimated as 3.36 and 3.47 Myr respectively. Particularly, the CC3a and CC3b Subzones are

assessed at 0.35 and 3.12 Myr, while the NK3A and NK3B at 1.46 and 1.9 Myr, respectively.

These results are different from those published by the recent Geological Time Scale GTS 2012 (Gradstein et al., 2012) that reported a much longer duration (4.47 Myr) for the CC3 biozone. This discrepancy may be due to the different analytical procedures adopted. The age model for the Berriasian–Barremian ammonite Zones in the GTS 2012 was based on magnetostratigraphic and biostratigraphic studies (Channell et al., 1995, 2000) correlated to the M-sequence of marine magnetic anomalies using spreading-rate model of the composite Hawaiian crust (Pacific plate). In the absence of precise radiogenic isotopic dates on M-sequence polarity chrons, the spreading rates for the corresponding oceanic crust were considered as constant and modelled by a simple linear fit of the distance versus spreading-rate values. This linear model was just projected for the entire suite of marine magnetic anomalies (M0r–M44r) that could introduce significant uncertainties in the age model calibration (e.g., Bouilila et al., 2010). In contrast, astronomical calibration proposed here allows a more detailed and accurate chronology based on the strong expression of the stable 405 kyr eccentricity cycle. Also, the duration of 3.12 Myr for the CC3b Subzone estimated in our study is much longer than that proposed by the GTS 2012 (2.57 Myr), whereas our assessment for the CC3a (0.35 Myr) is very reduced compared to the GTS 2012 (1.9 Myr). The very reduced duration obtained for the CC3a Subzone is likely due to the presence of the hiatus in the lower part of the section (see Section 5.2.1).

The 3.36 Myr duration of NK3 Zone differs significantly from the 5.8 and 4.14 Myr durations proposed by Sprovieri et al. (2006) and Martinez et al. (2013). At Orpierre a possible hiatus in the lower part of the section would have reduced the duration of the NK3 Zone. The longer NK3 Zone in Sprovieri et al. (2006) could be due to an imprecise biostratigraphic assignment. These authors reported the calcareous nannofossils bio-horizons of the Chiaserna–Monte Acuto section against the ammonite biozones. The first occurrence of *Calicalathina oblongata* reported between the *Boissieri* and *T. ottopeta* ammonite Zone is quite anomalous. In fact, in the thick sedimentary successions of the Vocontian Basin or Betic cordillera, where ammonite, calcareous nannofossil and calpionellid biostratigraphies are well established and integrated, the FO of *Calicalathina oblongata* is always recorded within the *Th. pertransiens* ammonite Zone, well above the FO of *Calpionellites darderi*. Possibly, these authors misinterpreted *Ca. oblongata* with precursory forms (*C. praeoblongata*) which are reported in the Upper Berriasian *otopeta* and *boissieri* Zones in the Vocontian Basin (Bergen, 1994; this work), Betic cordillera (Aguado et al., 2000; Fig. 8, 29–33) or other Tethyan sections. The discrimination between the two species is based on an attentive evaluation of the rim's width (Fig. 3).

6. Conclusions

A high-resolution multiproxy study (bio-, chemio- and cyclostratigraphic analysis) of the Orpierre section (SE France) covering the Upper Berriasian to the Lower Hauterivian interval shows that:

- 1) The Weissert episode is well defined by the positive carbon isotope excursion (amplitude of 1.8‰) and correlates well with other basins.
- 2) Orbital forcing is the primary driver of the formation of the marl–limestone alternations at Orpierre. Particularly our results have shown a strong expression of the precession cycle modulated by orbital eccentricity.
- 3) The 405 kyr stable eccentricity cycle is well documented by strong amplitudes in the magnetic susceptibility signal, and served as a geochronometer for astronomical tuning of the section.
- 4) A minimal duration of ~2.08 Myr for the Weissert episode is estimated which is close to the ~2.3 Myr previously assessed in the Umbria Marche Basin (Sprovieri et al., 2006) and the ~2.14 Myr estimated by Martinez et al. (2013) in the Vocontian Basin. Contrary to other Mesozoic events, the duration of the Weissert episode suggests a long perturbation in the dynamic of the global carbon cycle, which is not compatible with a rapid and intense volcanic activity.
- 5) The Astronomical calibration of the Orpierre section allows to propose a minimal duration of 4.29 Myr for the Valanginian stage. The astronomical calibration performed on the composite sections in the Vocontian Basin (Martinez et al., 2013) and the Umbria Marche Basin (Sprovieri et al., 2006) is not supported by a rigorous biostratigraphy, essential to define the base and the top of the Valanginian stage. The detailed bio-cyclostratigraphic correlation between Orpierre and the above-mentioned sections allows a revised duration for the Valanginian stage between 4.675 and 4.695 Myr.

Acknowledgements

We especially thank Luc Bulot for stimulating discussions, and in particular, for sharing his knowledge on the SE of France and the Vocontian Basin. We are also grateful to two reviewers, who substantially helped to improve the manuscript.

References

- Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010. Volcanic triggering of a biochemical cascade during the Oceanic Anoxic Event 2. *Nature geoscience* 3, 201–204.
- Adatte, T., 1988. Etude sédimentologique, minéralogique, micropaléontologique et stratigraphique du Berriasien–Valanginien du Jura central. PhD thesis Neuchâtel, 481pp.
- Adatte, T., Stinnesbeck, W., Hubberten, H., Remane, J., Guadalupe, L.O., 2001. Correlation of a Valanginian stable isotopic excursion in Northeastern Mexico with the European Tethys. In: Bartolini, C., Buffler, R.T., Cantu-Chapa, A. (Eds.), *The Western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basins, and Petroleum Systems*. AAPG Memoir 75, pp. 371–388.
- Aguado, R., Company, M., Tavera, J., 2000. The Berriasian/Valanginian boundary in the Mediterranean region: new data from the Caravaca and Cehegin sections, SE Spain. *Cretaceous Research* 21, 1–21.
- Allemann, F., Catalano, R., Farès, F., Remane, J., 1971. Standard Calpionellid Zonation (Upper Tithonian–Valanginian) of the Western Mediterranean Province. In: *Proceedings of the Second Plankton Conference*, Roma 1970, 2, pp. 1337–1340.
- Allemann, F., Remane, J., 1979. Les faunes de calpionelles du Berriasien supérieur/Valanginien. In: Bushardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien*. CNRS, Paris, pp. 99–109.
- Applegate, J.L., Bergen, J.A., 1986. Cretaceous calcareous nannofossil biostratigraphy of sediments recovered from the Galicia Margin of Leg 103. In: Boillot, G., Winterer, E.L., et al. (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results*, vol. 103. Ocean Drilling Project, College Station, TX.
- Barclay, R.S., McElwain, J.C., Sageman, B.B., 2010. Carbon sequestration activated by a volcanic CO₂ pulse during Ocean Anoxic Event 2. *Nature geoscience* 3, 205–208.
- Bergen, J.A., 1994. Berriasian to early Aptian calcareous nannofossils from the Vocontian trough (SE France) and Deep Sea Drilling Site 534: new nannofossil taxa and a summary of low-latitude biostratigraphic events. *Journal of Nanoplankton Research* 16, 59–69.
- Bersezio, R., Erba, E., Gorza, M., Riva, A., 2002. Berriasian–Aptian black shales of the Maiolica formation (Lombardian Basin, Southern Alps, Northern Italy): local to global events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 180, 253–275.
- Bornemann, A., Mutterlose, J., 2008. Calcareous nannofossil and $\delta^{13}\text{C}$ records from the Early Cretaceous of the western Atlantic ocean: evidence for enhanced fertilization across the Berriasian–Valanginian transition. *Palaios* 23, 821–832.
- Bouilila, S., de Rafélis, M., Hinnov, L.A., Gardin, S., Galbrun, B., Collin, P.Y., 2010. Orbitally forced climate and sea-level changes in the Paleocene Tethyan domain (marl–limestone alternations, Lower Kimmeridgian, SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 292, 57–70.
- Bouilila, S., Galbrun, B., Hinnov, L.A., Collin, P.Y., 2008a. High-resolution cyclostratigraphic analysis from magnetic susceptibility in a Lower Kimmeridgian (Upper Jurassic) marl–limestone succession (La Méouge, Vocontian Basin, France). *Sedimentary Geology* 203, 54–63.
- Bouilila, S., Hinnov, L.A., Huret, E., Collin, P.-Y., Galbrun, B., Fortwengler, D., Marchand, D., Thierry, J., 2008b. Astronomical calibration of the Early Oxfordian

- (Vocontian and Paris basins, France): consequences of revising the Late Jurassic time scale. *Earth and Planetary Science Letters* 276, 40–51.
- Bralower, T.J., Leckie, R.M., Sliter, W.V., Thierstein, H.R., 1995. An integrated Cretaceous microfossil biostratigraphy: geochronology time scales and global stratigraphic correlation. In: *SEPM Special Publication* 54, pp. 65–79.
- Bréhéret, J.-G., 1994. The Mid-Cretaceous organic-rich sediments from the Vocontian Zone of the French southeast basin. In: Mascle, A. (Ed.), *Hydrocarbons and petroleum geology of France: The European Association of Petroleum Geoscientists Special Publications*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 295–320.
- Bulot, L.G., Blanc, E., Company, M., Gardin, S., Hennig, S., Hoedemaeker, J., Leereveld, H., Magniez-Jannin, F., Mutterlose, J., Pop, G., Rawson, P.F., 1996. The Valanginian stage. *Bulletin de l'institut royal des sciences naturelles de Belgique* 66, 11–18.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., 1994. Les biohorizons du Valanginien du Sud-Est de la France: un outil fondamental pour les corrélations au sein de la Téthys occidentale. *Géologie Alpine, Mémoire H. S. 20*, 15–41.
- Channell, J.E.T., Cecca, F., Erba, E., 1995. Correlations of Hauterivian and Barremian (Early Cretaceous) stage boundaries to polarity chrons. *Earth and Planetary Science Letters* 134, 125–140.
- Channell, J.E.T., Erba, E., Muttoni, G., Tremolada, F., 2000. Early Cretaceous magnetic stratigraphy in the APTICORE drill core and adjacent outcrop at Cison (Southern Alps, Italy) and correlation to the proposed Barremian–Aptian boundary stratotype. *Geological Society of America Bulletin* 112, 1430–1443.
- Company, M., Tavera, J.M., 1982. Los ammonites del tránsito Berriasense–Valanginiense en la región de Cehégin (prov. De Murcia, SE de España). *Cuadernos de Geología Ibérica* 8, 651–664.
- Cotillon, P., 1984. Paléogéographie. In: Debrand-Passard, S., et al. (Eds.), *synthèse géologique du Sud-Est de la France, Mémoire du Bureau de Recherches Géologiques et Minières* 125, pp. 328–330.
- Cotillon, P., Ferry, S., Gaillard, C., Jautée, E., Latreille, G., Rio, M., 1980. Fluctuations des paramètres du milieu marin dans le domaine Vocontien (France du Sud-Est) au Crétacé inférieur: mise en évidence par l'étude de formations marno-calcaires alternantes. *Bulletin de la Société Géologique de France* 22, 735–744.
- Cotillon, P., Rio, M., 1984. Cyclic sedimentation in the Cretaceous of DSDP site 535 and 540 (Gulf of Mexico), 534 (central Atlantic) and the Vocontian Basin (France). In: Buffler, R.T., Schlager, W., Pisiotto, K.A. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* 77, pp. 339–376.
- Cui, Y., Kump, L.R., Ridgwell, A.J., Charles, A.J., Junium, C.K., Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Urban, N.M., Harding, I.C., 2011. Slow release of fossil carbon during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum. *Nature geoscience* 4, 481–485.
- Danelian, T., Johnson, K., 2001. Patterns of biotic change in Middle Jurassic to early Cretaceous Tethyan radiolaria. *Marine Micropaleontology* 43, 239–260.
- Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Biju-Duval, B., Brunet, M.F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M. (Eds.), 2000. *Atlas Peri-Tethys Palaeogeographical maps*. CCGM/CGMW, Paris, 24 maps and Explanatory Notes 1–269.
- Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B. (Eds.), 1993. *Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps*. Gauthier-Villars, Paris, 307 p. 14 maps, 1 pl.
- Dercourt, J., Zonenshain, L.P., Ricou, L.E., Kazmin, V.G., Le Pichon, X., Knipper, A.L., Grandjacquet, C., Sborshchikov, I.M., Boulon, J., Sorokhtin, O., Geyssant, J., Lepvrier, C., Biju-Duval, B., Sibuet, J.C., Sayostin, L.A., Westphal, M., Lauer, J.P., 1986. Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamir since the Lias. *Tectonophysics* 123, 241–315.
- Donze, P., 1979. Les ostracodes. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostatotype Mésogéen de l'Étage Valanginien (Sud-Est de la France)*, Les Stratotypes Français, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 77–86.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011. Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302, 243–254.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Pagel, M., Remane, J., 2009. A chemical method for extracting calpionellids from indurated calcareous rocks. *Micropaleontology* 55, 87–93.
- Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A.C., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France) during the Valanginian carbon isotope perturbation: evidence from calcareous nannofossils and trace element data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, 132–151.
- Erba, E., 2004. Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events. *Marine Micropaleontology* 52, 85–106.
- Erba, E., Bartolini, A.C., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology* 32, 149–152.
- Ferry, S., 1976. Cones d'épandage bioclastique en eau profonde et glissements sous-marins dans le Barrémien et l'aptien inférieur vocontien de la Drome. *Implications paléostratigraphiques*. PhD Lyon Line 143 to 148.
- Ferry, S., 1991. Une alternative au modèle de stratigraphie séquentielle d'Exxon: la modulation tectono-climatique des cycles orbitaux. In: Cotillon, P., Ferry, S. (Eds.), *Mesozoic Eustasy Record on Western Tethyan Margins*, *Géologie Alpine*, pp. 47–99.
- Föllmi, K.B., 2012. Early Cretaceous life, environment and anoxia. *Cretaceous Research* 35, 230–257.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. *Geological Society of America Bulletin* 106, 729–746.
- Ghil, M., Allen, M.R., Dettinger, M.D., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M.E., Robertson, A.W., Saunders, A., Tian, Y., Varadi, F., Yiou, P., 2002. Advanced spectral methods for climatic time series. *Reviews of Geophysics* 40, 1–41.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), 2012. *The Geologic Times Scale* 2012, vols. 1 and 2. Elsevier, 1444 p.
- Gradstein, F.M., Ogg, J., Smith, A. (Eds.), 2004. *A Geological Time Scale* 2004. Cambridge University Press.
- Graziano, R., 1999. The Early Cretaceous drowning unconformities of the Apulia carbonate platform (Gargano Promontory, southern Italy): local fingerprints of global palaeoceanographic events. *Terra Nova* 11, 245–250.
- Gréselle, B., Pittet, B., 2010. Sea-level reconstructions from the Peri-Vocontian Zone (South-east France) point to Valanginian glacio-eustasy. *Sedimentology* 57, 1640–1684.
- Gréselle, B., Pittet, B., Mattioli, E., Joachimski, M., Barbarin, N., Riquier, L., Reboulet, S., Pucéat, E., 2011. The Valanginian isotope event: a complex suite of palaeoenvironmental perturbations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 306, 41–57.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 495–509.
- Grün, B., Blau, J., 1997. New aspects of calpionellid biochronology: proposal for a revised calpionellid zonal and subzonal division. *Revue de Paléobiologie* 16, 197–214.
- Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans Bell, H.S., Green, O.R., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature* 406, 392–395.
- Hinnov, L.A., Ogg, J.G., 2007. Cyclostratigraphy and the Astronomical Time Scale. *Stratigraphy* 4, 239–251.
- Husson, D., Galbrun, B., Laskar, J., Hinnov, L.A., Thibault, N., Gardin, S., Locklair, R.E., 2011. Astronomical calibration of the Maastrichtian (Late Cretaceous). *Earth and Planetary Science Letters* 305, 328–340.
- International Chronostratigraphic Chart (ICC), 2012. <http://www.stratigraphy.org/column.php?id=Chart/Time%20Scale>.
- Jahren, A.H., Conrad, C.P., Arens, N.C., Mora, G., Lithgow-Bertelloni, C., 2005. A plate tectonic mechanism for methane hydrate release along subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 691–704.
- Janasi, V.D., de Freitas, V.A., Heaman, L.H., 2011. The onset of flood basalt volcanism, Northern Parana Basin, Brazil: a precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapeco-type dacite. *Earth and Planetary Science Letters* 302, 147–153.
- Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Schwark, L., 2005. Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. *Nature* 437, 396–399.
- Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S., Weedon, G.P., 2011. Astronomical forcing and chronology of the early Toarcian (Early Jurassic) Oceanic Anoxic Event in Yorkshire, UK. *Paleoceanography* 26, PA4210.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Ostertag-Henning, C., Gréselle, B., Mutterlose, J., 2012. No evidence for anoxia during the Valanginian carbon isotope event—An organic-geochemical study from the Vocontian Basin, SE France. *Global and Planetary Change* 92–93, 92–104.
- Kuroda, J., Ogawa, N.O., Tanimizu, M., Coffin, M.F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007. Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters* 256, 211–223.
- Kuroda, J., Tanimizu, M., Hori, R.S., Suzuki, K., Ogawa, N.O., Tejada, M.L.G., Coffin, M.F., Coccioni, R., Erba, E., Ohkouchi, N., 2011. Lead isotopic record of Barremian–Aptian marine sediments: implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis. *Earth and Planetary Science Letters* 307, 126–134.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy & Astrophysics* 428, 261–285.
- Le Hégarat, G., 1971. Le Berriasien du Sud-Est de la France. 43. In: *Documents des laboratoires de géologie de la faculté des sciences de Lyon*, Lyon.
- Li, Y.-X., Bralower, T.J., Montañez, I.P., Osleger, D.A., Arthur, M.A., Bice, D.M., Herbert, T.D., Erba, E., Premoli Silva, I., 2008. Toward an orbital chronology for the early Aptian Oceanic Anoxic Event (OAE1a, ~120 Ma). *Earth and Planetary Science Letters* 271, 88–100.
- Lini, A., Weissert, H., Erba, E., 1992. The Valanginian carbon isotope event: a first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous. *Global Change Special Issue, Terra Nova* 4, 374–384.
- Malinverno, A., Erba, E., Herbert, T.D., 2010. Orbital tuning as an inverse problem: Chronology of the early Aptian oceanic anoxic event 1a (Sell Level) in the Cison APTICORE. *Paleoceanography* 25, PA2203.
- Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L., 2013. Astro-chronology of the Valanginian stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 376, 91–102.
- Martinez, M., Pellenard, P., Deconinck, J.F., Monna, F., Riquier, L., Boulila, S., Moirou, M., Company, M., 2012. An orbital floating time scale of the Hauterivian/Barremian GSSP from a magnetic susceptibility signal (Rio Argos, Spain). *Cretaceous Research* 36, 106–115.
- Masse, J.P., 1993. Valanginian–Early Aptian carbonate platforms from Provence, Southeastern France. In: Simo, J.A.T., Scott, R.W., Masse, J.-P. (Eds.), *Cretaceous Carbonates Platforms*, American Association of Petroleum Geologists Memoir, Tulsa, OK, United States, pp. 363–374.
- Mayer, H., Appel, E., 1999. Milankovitch cyclicity and rock-magnetic signatures of paleoclimatic changes in the early Cretaceous Biancone Formation of the Southern Alps, Italy. *Cretaceous Research* 20, 189–214.

- Mazzini, A., Svensen, H., Leanza, H.A., Corfu, F., Planke, S., 2010. Early Jurassic shale chemostratigraphy and U-Pb ages from the Neuquén Basin (Argentina): implications for the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters* 297, 633–645.
- Mehay, S., Keller, C.E., Bernasconi, S.M., Weissert, H., Erba, E., Bottini, C., Hochuli, P.A., 2009. A volcanic CO₂ pulse triggered the Cretaceous oceanic anoxic event 1a and a biocalcification crisis. *Geology* 37, 819–822.
- Morales, C., Schnyder, J., Spangenberg, J., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2013. Berriasian and early Valanginian environmental change along a transect from the Jura Platform to the Vocontian Basin. *Sedimentology* 4, 36–63.
- Moullade, M., 1966. Etude stratigraphique et micropaléontologique du Crétacé inférieur de la "fosse vocontienne". Documents des laboratoires de géologie de la faculté des sciences de Lyon 15, 369.
- Mutterlose, J., 1991. Biostratigraphy and palaeobiogeography of early Cretaceous calcareous nannofossils. *Cretaceous Research* 13, 167–189.
- Nunn, E.V., Price, G.D., Gröcke, D.R., Baraboshkin, E.Y., Leng, M.J., Hart, M.B., 2010. The Valanginian positive carbon isotope event in Arctic Russia: Evidence from terrestrial and marine isotope records and implications for global carbon cycling. *Cretaceous Research* 31, 577–592.
- Odin, G.S., 1994. Geological time scale. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris t. 318 (Série II)*, 59–71.
- Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2008. The Concise Geologic Time-Scale. Cambridge University Press, 184 pp.
- Petrova, S., Lakova, I., Ivanova, D., 2011. Berriasian–Valanginian boundary in Bulgaria. *Review of the Bulgarian Geological Society* 72, 91–97.
- Pinto, V.M., Hartmann, L.A., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., Wildner, W., 2011. Zircon U–Pb geochronology from the Parana bimodal volcanic province support a brief eruptive cycle at similar to 135 Ma. *Chemical Geology* 281, 93–102.
- Pop, G., 1994. Calpionellid evolutive events and their use in biostratigraphy. *Romanian Journal of Stratigraphy* 76, 7–24.
- Pop, G., 1997. Tithonian to Hauterivian praecalpionellids and calpionellids: bio-events and biozones. *Mineralia Slovaca* 29, 304–305.
- Reboullet, S., 1996. L'évolution des ammonites du Valanginien–Hauterivien inférieur du bassin vocontien et de la plate-forme provençale (sud-est de la France): relations avec la stratigraphie séquentielle et implications biostratigraphiques. PhD thesis. In: Documents du Centre des Sciences de la Terre de Lyon, 137 pp.
- Reboullet, S., Atrops, F., Ferry, S., Schaaf, A., 1992. Renouveau des ammonites en fosse vocontienne à la limite Valanginien–Hauterivien. *Geobios* 25, 469–476.
- Reboullet, S., Klein, J., Barragan, R., Company, M., Gonzalez Arreola, C., Lukeneder, A., Raisossadat, N., Sandoval, J., Szives, O., Tavera, J.M., Vasicek, Z., Vermeulen, J., 2009. Report on the 3rd International Meeting of the IUGS Lower Cretaceous Ammonite Working Group, the "Killian Group" (Vienna, Austria, 15th April 2008). *Cretaceous Research* 30, 496–502.
- Reboullet, S., Mattioli, E., Pittet, B., Baudin, F., Olivero, D., Proux, O., 2003. Ammonoid and nannoplankton abundance in Valanginian (early Cretaceous) limestone–marl successions from the southeast France Basin: carbonate dilution or productivity? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 318, 1–27.
- Rehakova, D., Michalik, J., 1997. Evolution and distribution of calpionellids – The most characteristic constituents of Lower Cretaceous Tethyan microplankton. *Cretaceous Research* 18, 493–504.
- Remane, J., Bakalova-Ivanova, D., Borza, K., Knauer, J., Nagy, I., Pop, G., Tardi-Filacz, E., 1986. Agreement on the subdivision of the standard calpionellid zones defined at the 11nd Planktonic Conference, Roma 1970. *Acta Geologica Hungarica* 29, 5–14.
- Révész, K., Landwehr, J.M., 2002. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO₃ measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16, 2102–2114.
- Roth, P.H., 1984. Preservation of calcareous nannofossils and fine-grained carbonate particles in mid-Cretaceous sediments from the southern Angola Basin. In: Hay, W.W., Sibuet, J.C., Barron, E.J., et al. (Eds.), *Init. Rept. DSDP 75*. U.S. Govt. Printing Office, Washington, DC, pp. 651–655.
- Roth, P.H., Thierstein, H.R., 1972. In: Hayes, D.E., Pimm, A.C., et al. (Eds.), *Calcareous nannoplankton: Leg 14 of the Deep Sea Drilling Project, Initial Rep. DSDP, vol. 14*. U.S. Govt. Printing Office, Washington, pp. 421–486.
- Sageman, B.B., Meyers, R.S., Arthur, A.M., 2006. Orbital time scale and new C–isotope record for Cenomanian–Turonian boundary stratotype. *Geology* 34, 125–128.
- Schlager, W., 1981. Mesozoic calciturbidites in DSDP hole 416A–petrographic recognition of a drowned carbonate platform. *Initial Report of DSDP Project 50*, pp. 733–749.
- Sissingh, W., 1977. Biostratigraphy of Cretaceous calcareous nannoplankton. With appendix by Prins and Sissingh. *Geologie en Mijnbouw* 56, 37–65, 1 pl., 16 Figs. (app.: pp. 59–65).
- Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F., 2006. Orbital tuning of a Lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). *Paleoceanography* 21, PA4212.
- Suan, G., Pittet, B., Bour, I., Mattioli, E., Duarte, L.V., Mailliot, S., 2008. Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: consequence for its possible causes. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 666–679.
- Tejada, M.L.G., Suzuki, K., Kuroda, J., Coccioni, R., Mahoney, J.J., Ohkouchi, N., Sakamoto, T., Tatsumi, Y., 2009. Ontong Java plateau eruption as a trigger for the early Aptian oceanic anoxic event. *Geology* 37, 855–858.
- Thiede, D.S., Vasconcelos, P.M., 2010. Parana flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. *Geology* 38, 747–750.
- Thierstein, H., 1973. Lower Cretaceous calcareous nannoplankton biostratigraphy. *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt (Austria)* 29, 1–52.
- Thomson, D.J., 1982. Spectrum estimation and harmonic-analysis. *Proceedings of the IEEE* 70, 1055–1096.
- Turgeon, S.C., Creaser, R.A., 2008. Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode. *Nature* 454, 323–326.
- van Breugel, Y., Schouten, S., Tsikos, H., Erba, E., Price, G.D., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Synchronous marine and terrestrial biomarkers at the onset of the early Aptian oceanic anoxic event 1a: Evidence for the release of ^{13}C -depleted carbon into the atmosphere. *Paleoceanography* 22, PA1210.
- Voigt, S., Erbacher, J., Mutterlose, J., Weiss, W., Westerhold, T., Wiese, F., Wilmsen, M., Wonik, T., 2008. The Cenomanian–Turonian of the Wunstorf section (North Germany): global stratigraphic reference section and new orbital time scale for oceanic anoxic event 2. *Newsletters on Stratigraphy* 43, 65–89.
- Weedon, G.P., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., Hesselbo, S.P., 1999. Astronomical calibration of the Jurassic time-scale from cyclostratigraphy in British mudrock formations. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 357, 1787–1813.
- Weissert, H., 1989. C-isotope stratigraphy, a monitor of palaeoenvironmental change: a case study from the early Cretaceous. *Surveys in Geophysics* 10, 1–61.
- Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K.B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: a possible link? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 137, 189–203.
- Weissert, H., McKenzie, J., Judith, A., Channel, J.E.T., 1985. Natural variations in the carbon cycle during the Early Cretaceous. In: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural variations Archaean to the Present*. Geophys. Monogr. 32, pp. 531–545.
- Westermann, S., Föllmi, K.B., Adatte, T., Matera, V., Schnyder, J., Fleitmann, D., Fiet, N., Ploch, I., Duchamp-Alphonse, S., 2010. The Valanginian $\delta^{13}\text{C}$ excursion may not be an expression of a global anoxic event. *Earth and Planetary Science Letters* 290, 118–131.
- Williams, J.R., Bralower, T.J., 1995. Nannofossil assemblages, fine fraction stable isotopes, and the paleoceanography of the Valanginian–Barremian (early Cretaceous) North-Sea Basin. *Paleoceanography* 10, 815–839.
- Wilpshaar, M., Leereveld, H., Visscher, H., 1997. Early Cretaceous sedimentary and tectonic development of the Dauphinois Basin (SE France). *Cretaceous Research* 18, 457–468.

Appendix

Alphabetical list of calpionellid species considered in this study

Calpionellites darderi (Colom, 1934)
Calpionellopsis elliptica (Cadish, 1932)
Calpionellopsis aff oblonga (Cadish, 1932)
Calpionellopsis simplex (Colom, 1948)
Tintinnopsella carpathica (Mugeanu–Filipescu)
Tintinnopsella longa (Colom, 1939)

Alphabetical list of calcareous nannofossil species considered in this study

Calculathina oblongata (Worsley, 1971) Thierstein, 1971
Eiffelithus striatus Applegate and Bergen, 1988
Eiffelithus primus Applegate and Bergen, 1988
Eiffelithus windii Applegate and Bergen, 1988
Rhagodiscus dekaenlii Bergen, 1994
Rhagodiscus nebulosus Bralower et al. 1989
Rucinolithus wisei Thierstein, 1971
Tubodiscus veranae Thierstein, 1973 emend. Grün in Grün and Allemann, 1975
Zeughrabdotus fissus Grün and Zweili, 1980
Zeughrabdotus trivectis Bergen, 1994

Erratum sur l'article « Astronomical calibration of the Valanginian « Weissert Episode » : the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France) »

Page 103 4^{ème} paragraphe (« These authors adopted the ammonite and calpionellid biozonations established by le Hégarat (1971) » and « The lack of a rigorous biostratigraphic approach of Martinez et al. (2013) concerning the position of the Berriasian/Valanginian boundary »). Ces auteurs n'ont pas utilisé la biozonation établie par le Hégarat (1971). De plus la limite Berriasien/Valanginien (B/V) de la coupe de Reynier a été positionnée par corrélation avec la limite B/V de Vergol parfaitement définie par les ammonites et les calpionelles.

3. Synthèse

Ce premier axe de recherche visait à proposer une calibration astronomique de l'épisode Weissert dans le but de discuter de la dynamique globale du cycle du carbone au Valanginien. Il visait également à proposer une nouvelle durée pour le Valanginien. L'étude multi-analytique à haute résolution (analyses biostratigraphique, géochimique, et cyclostratigraphique), sur l'intervalle de temps Berriasien supérieur-Hauterivien inférieur des alternances marno-calcaires de la **coupe d'Orpierre** a montré que :

➤ **L'épisode Weissert** est parfaitement défini par **une excursion positive** des isotopes du carbone, d'une amplitude de 1,8‰, et corrélable aux courbes de références présentées dans la littérature.

➤ L'emboîtement cyclique des alternances marno-calcaires a une origine **orbitale**. Particulièrement nos résultats montrent une forte expression des cycles de **précession** modulés par l'**excentricité**.

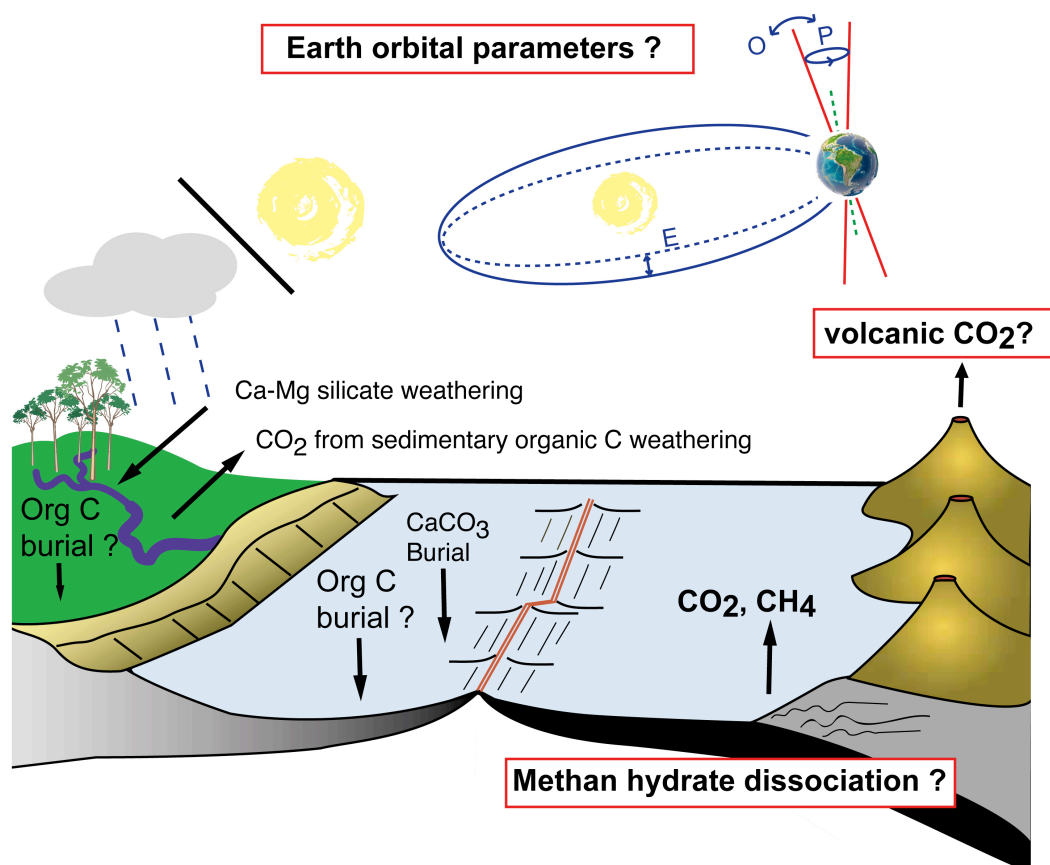
➤ Le **cycle de l'excentricité à 405 ka** est particulièrement bien exprimé, avec de **fortes amplitudes** dans le signal de la susceptibilité magnétique. Ces cycles ont servis comme **géochronomètre** pour la coupe afin de proposer une **calibration astronomique**.

➤ Une durée minimale de **~2,08 Ma** a été estimée pour **l'épisode Weissert** ce qui est très proche de l'estimation de **~2,3 Ma** proposée à partir d'une coupe dans le Bassin de la Marche Ombrienne (Sprovieri et al., 2006) et de celle de **~2,14 Ma** à partir de l'estimation faite sur des coupes dans le même bassin (Martinez et al., 2013). La durée de **l'épisode Weissert** est **6 à 20 fois plus importante** que celle estimée pour **les deux grands shifts du $\delta^{13}\text{C}$ au Crétacé (Aptien inférieur, Cénomaniens–Turonien)**. Cela révèle une **longue perturbation** du cycle du carbone, ce qui ne semble **pas compatible** avec les perturbations relativement **rapides** généralement enregistrées à la suite d'un **forçage volcanique** (mise en place de grandes provinces magmatiques).

➤ La calibration astronomique de la coupe d'Orpierre a permis également de proposer une durée minimale de **4,29 Ma** pour l'étage du **Valanginien**. La comparaison détaillée avec les précédentes études cyclostratigraphiques, menées dans le Bassin Vocontien (Martinez et al., 2013) et dans le bassin de la Marche Ombrienne (Sprovieri et al., 2006) a permis de **réviser** de manière robuste la durée du **Valanginien**. La nouvelle durée pour cet étage est estimée entre **4,675 et 4,695 Ma**.

CHAPITRE III : RECONSTITUTION DES VARIATIONS PALEOCLIMATIQUES ET PALEOENVIRONNEMENTALES SUR LA MARGE NORD-OUEST TETHYSIENNE

Objectif : Ce troisième chapitre s'attache à restituer les changements paléoclimatiques et paléoenvironnementaux de la marge nord-ouest téthysienne. Il s'agit particulièrement de restituer la dynamique des échanges entre l'atmosphère et l'océan et de contraindre les facteurs déclenchants de tels changements paléoenvironnementaux.



Représentation très simplifiée des changements environnementaux au Valanginien (modifié d'après Berner, 1999).

Table des matières

1. Introduction	115
2. Orbital forcing as a major driving force behind the Weissert episode (Valanginian) : new insights from detrital and nutrient influxes into the Vocontian Basin	117
1. Introduction.....	118
2. Palaeogeographic setting of the Vocontian Basin	118
3. Material and methods.....	118
3.1. Material	118
3.2. Methods.....	119
3.2.1. Bulk rock and clay mineralogies.....	119
3.2.2. Major element and calcium carbonate contents.....	120
3.2.3. Oxygen isotope analyses	120
3.2.4. Phosphorus contents	120
4. Results	120
4.1. The Orpierre section	120
4.1.1. Mineralogical data	120
4.1.2. Geochemical data	122
4.2. The Angles section: the CaCO ₃ contents	122
5. Discussion	122
5.1. Diagenetic overprint	122
5.1.1. Clay mineralogy	123
5.1.2. Major elements: carbonate vs terrigenous material	123
5.1.3. Phosphorus content.....	123
5.1.4. Oxygen isotopes.....	124
5.2. Mass accumulation rates	124
5.3. Detrital and nutrient influxes: changes in the weathering pattern.....	126
5.3.1. Climate variations vs sea-level changes	126
5.3.2. The Late Berriasian–Valanginian episode: BVE.....	128
5.3.3. The Early–Late Valanginian transition: The Weissert episode.....	128
5.3.4. The Late Valanginian episode.....	130
5.4. Driving forces behind the Weissert episode.....	130
5.4.1. Volcanic activity and dissociation of methane gas hydrate	131
5.4.2. Earth orbital parameters	131
5.5. Implications for the Valanginian positive carbon isotope excursion	133
6. Conclusions.....	133
3. Environmental, sedimentological and diagenetic processes in the Vocontian Basin during the Valanginian : toward a better reconstruction of the palaeoclimatic changes at a regional scale.....	139
1. Introduction.....	140
2. Structural, sedimentological and diagenetic settings.....	140
2.1. Structural and sedimentological settings.....	140
2.2. Diagenetic setting	141
3. Material and methods.....	141
3.1. Material	141
3.2. NW-SE transect.....	142
3.2.1. The La Charce/Arnayon composite section.....	143
3.2.2. The Orpierre section	144
3.2.3. The Angles section.....	144
3.2. Methods	144
3.2.1. Carbon and oxygen stable isotopes	144
3.2.2. Major and trace elements	144
3.2.3. Clay mineralogy	146

4. Results	146
4.1. Isotope stratigraphy	146
4.2. Geochemical data: major elements	146
4.3. Clay mineralogical data.....	147
5. Discussion	148
5.1. Diagenetic overprint.....	148
5.1.1. Clay mineralogy	148
5.1.2. Oxygen isotopes	148
5.2. Sedimentological processes.....	150
5.2.1. La Charce/Arnayon: turbiditic system in the Northwestern part of the basin at the Lower- Upper Valanginian transition.....	150
5.2.1.1. The turbiditic system: mineralogical and geochemical signatures.....	150
5.2.1.2. Forcing factors behind the system	150
5.2.2. Differential transportation processes	152
5.3. Climatic processes.....	153
6. Conclusion	155
4. Synthèse.....	159

1. Introduction

Le Valanginien est marqué dans les archives sédimentaires, par une excursion positive globale des isotopes du carbone (amplitude 1,5 à 2‰), appelée Episode Weissert (Weissert, 1989 ; Erba et al., 2004 ; Föllmi, 2012). Cet épisode est enregistré aussi bien dans la fraction organique, que la fraction carbonatée, dans les sédiments marins et continentaux (Cotillon et Rio, 1984 ; Lini et al., 1992 ; Föllmi et al., 1994 ; Adatte et al., 2001 ; Erba et al., 2004 ; Gröcke et al., 2005 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Nunn et al., 2010), et reflétant des changements majeurs dans la dynamique du cycle du carbone à l'échelle globale. Il s'accompagne de profonds changements environnementaux qui incluent : (i) une crise des organismes producteurs de carbonates, dans les environnements (hémi-) pélagiques et néritiques (Schlager, 1981 ; Föllmi et al., 1994 ; Erba et Tremolada, 2004 ; Erba et al., 2004 ; Duchamp-Alphonse et al., 2007 ; Bornemann et Mutterlose, 2008) ; et (ii) une augmentation des apports en phyllosilicates, en kaolinite et en phosphore dans le domaine nord-ouest téthysien, indiquant une augmentation des apports terrigènes et des apports en nutriments sous un climat plus hydrolysant (Föllmi, 1995 ; van de Schootbrugge et al., 2003 ; Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Kujau et al., 2013). Cela est suivi, dans la zone ammonite à *S. verrucosum*, par une évolution vers une phase plus sèche (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Kujau et al., 2013) et probablement plus froide (van de Schootbrugge et al., 2000 ; McArthur et al., 2007). Jusqu'en 2013, il était admis que l'activité volcanique de la province ignée du Paraná-Etendeka était à l'origine de ces changements environnementaux. Dans un tel scénario une augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère était responsable de la mise en place d'un climat à effet de serre, entraînant une accélération du cycle hydrologique, une altération accrue sur les continents et une augmentation du transfert du matériel terrigène et des nutriments vers les océans (Lini et al., 1992 ; Föllmi et al., 1994 ; Weissert et al., 1998). L'altération des silicates consommant du CO₂ permettait de diminuer les concentrations de CO₂ atmosphériques et ainsi de revenir à des concentrations initiales (Valanginien supérieur).

Cependant ces dernières années certains aspects de ce modèle ont été largement remis en question. En l'absence d'une échelle de temps robuste pour le Crétacé inférieur, il est impossible de démontrer directement la relation entre volcanisme et changements environnementaux. Un des problèmes majeurs est l'absence d'estimation de durées de ces changements, pourtant crucial pour contraindre la dynamique entre facteur déclenchant et conséquence environnementale. Par ailleurs ces résultats ont été remis en cause dernièrement, par des analyses en TEX₈₆, effectuées dans le proto océan Nord Atlantique (~15-17°N) et dans le sud de l'océan téthysien (~53°S), qui attesteraient d'un climat chaud et stable durant le Crétacé inférieur (Littler et al., 2011).

L'objectif de ce chapitre est de restituer, les conditions d'hydrolyses sur les régions sources, ainsi que les changements des apports détritiques et des teneurs en nutriments à l'échelle du Bassin Vocontien (échelle régionale). Pour cela ce chapitre sera constitué de deux parties :

Dans un premier temps, des analyses minéralogiques et géochimiques ont été effectuées sur la coupe d'Orpierre (qui présente un modèle d'âge robuste, cf. Chapitre 2) afin de calculer des flux terrigènes et des flux en nutriments dans le centre du bassin. Ces flux ont été comparés aux flux obtenus dans cette étude sur la coupe d'Angles, d'après Duchamp-Alphonse et al. (2007, 2011 ; analyses minéralogiques et géochimiques) et Martinez et al. (2013 ; analyse cyclostratigraphique) afin (i) d'avoir une vision à plus large échelle des apports venant du continent ; et (ii) de contraindre les facteurs à l'origine de ces variations paléoenvironnementales.

Dans un second temps, des analyses minéralogiques et géochimiques, ont été effectuées sur la coupe composite de La Charce/Arnayon (situé dans le NW du bassin), puis comparées aux résultats obtenues à Orpierre et à Angles (centre et SE du bassin). Il s'agit de mieux contraindre la part des processus sédimentaires, diagénétiques et environnementaux sur les archives sélectionnées, pour une meilleure reconstitution des variations paléoclimatiques à l'échelle du Bassin Vocontien (échelle régionale).

2. Orbital forcing as a major driving force behind the Weissert episode (Valanginian) : new insights from detrital and nutrient influxes into the Vocontian Basin

Guillaume Charbonnier¹, Stéphanie Duchamp-Alphonse¹, Thierry Adatte², Jorge E. Spangenberg², Christophe Colin¹, Silvia Gardin³, Slah Boulila⁴, Bruno Galbrun⁴, Karl B. Föllmi²

¹ UMR CNRS 8148 Interactions et Dynamique des Environnements de Surface, Université Paris Sud XI, Bâtiment 504, 91405 Orsay, France.

² Institut des Sciences de la Terre, Quartier UNIL-Mouline, Bâtiment Géopolis, 1015 Lausanne, Switzerland.

³ UPMC Univ Paris 06, UMR 7207, CR2P, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France.

⁴ UMR-CNRS 7193 ISTeP, Institut des Sciences de la Terre-Paris, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 5, France.

Abstract :

The Weissert Episode (Valanginian), characterized by a prominent positive C-isotope excursion, had been widely attributed to a major eruption of the Paraná-Etendeka that is supposed to increase $p\text{CO}_2$ in the ocean-atmosphere system and triggers major palaeoclimatic and palaeoenvironmental changes. However, the new recent astrochronological calibrations of the Valanginian stage demonstrate that the palaeoenvironmental perturbations associated to the Weissert Episode can not be compatible with a rapid and intense volcanic activity. In this study, we examine the potential forcing factors behind the Weissert Episode by the temporal variations of the mineralogical (bulk rock and clay fraction) and geochemical (phosphore) signals from the Orpierre and the Angels sections with the spectral analyses that have recently been conducted on these sections. Particularly, detrital and nutrient fluxes are calculated in order to estimate the intensity of the hydrolysing conditions in the source areas, and the associated detrital and nutrient inputs into the Vocontian Basin. Temporal variations in these data highlight three major climatic episodes that are marked by higher detrital and nutrient influxes related to enhanced humid conditions: (i) at the Late Berriasian–Valanginian boundary: the Berriasian–Valanginian episode (BE) with a duration of ~576 kyr; (ii) at the Early–Late Valanginian transition: the Weissert Episode (WE) with a duration of ~653 kyr; and (iii) in the Late Valanginian: the Late Valanginian–Hauterivian Episode (VHE) with a duration of ~516 kyr. Remarkably, over the full record these climatic episodes coincide with maxima of eccentricity cycle. At low latitudes, variations in orbital parameters influence directly the weathering regime and detrital influxes through insolation variations. Thus, it appears that the palaeoenvironmental changes recorded in the northwestern Tethys during the Valanginian might be triggered by orbital forcing.

Keywords: Weissert Episode, terrigenous/nutrient influxes, orbital forcing, insolation, Vocontian Basin

In prep : Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

1. Introduction

The Valanginian is characterized by a global positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion (of 1.5 to 2.5‰ amplitude), known as “the Weissert Event or Episode” (Weissert, 1989; Erba et al., 2004; Föllmi, 2012). This episode recorded in carbonate and organic fractions of marine and terrestrial sediments (e.g. Cotillon and Rio, 1984; Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Adatte et al., 2001; Erba et al., 2004; Gröcke et al., 2005; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Nunn et al., 2010; Charbonnier et al., 2013) reflects major changes in the dynamics of the global carbon cycle. It was accompanied by severe environmental perturbations that included (i) a widespread biocalcification crisis documented in (hemi-) pelagic and neritic environments (e.g. Schlager, 1981; Föllmi et al., 1994; Erba and Tremolada, 2004; Erba et al., 2004; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Bornemann and Mutterlose, 2008); and (ii) an increase in the phyllosilicates, quartz, kaolinite and phosphorus contents in the northwestern Tethyan realm (Föllmi, 1995; van de Schootbrugge et al., 2003; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Kujau et al., 2013). The high-resolution mineralogical and geochemical studies carried out on Tethyan sections reveal that such palaeoenvironmental changes are probably related to short-term palaeoclimatic fluctuations. Particularly during the Weissert Episode (in the *Campylotoxus-Verrucosum* ammonite Zones) the significant increase in terrigenous inputs in the Tethyan realm is inferred to pronounced humid conditions in the source areas (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Kujau et al., 2013; Westermann et al., 2013). It is probably followed by a phase of drier (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Kujau et al., 2013; Westermann et al., 2013) and probably cooler conditions in the *Verrucosum* ammonite Zone (e.g. van de Schootbrugge et al., 2000; Pucéat et al., 2003; McArthur et al., 2007). Occurrence of glendonite, dropstone and ice rafted debris at high latitude traducing possible polar ice conditions during this interval (Kemper and Schmitz, 1975; Price, 1999; Alley and Frakes, 2003; Price and Nunn, 2010). The formation of the Paraná-Etendeka large igneous activity has widely been assumed to be the driving force behind Weissert Episode, triggering increased $p\text{CO}_2$ levels, greenhouse conditions, increased weathering and elevated nutrient transfer rates from continents to oceans (Lini et al., 1992; Föllmi et al., 1994; Weissert et al., 1998).

However many aspects of this model have recently been questioned. Particularly, the new astrochronological calibration of the Valanginian stage (Martinez et al., 2013) demonstrates that the Weissert Episode might precede the Paraná-Etendeka activity. Moreover, long-lasting palaeoenvironmental perturbations are highlighted during the Valanginian, which might not be compatible with a rapid and intense volcanic activity (Charbonnier et al., 2013).

Thus, the driving force(s) behind the palaeoenvironmental changes recorded during the Weissert episode are still not clearly identified.

The aims of this study are (i) to document the changes in terrigenous and nutrients influxes into the Vocontian Basin and asses the associated weathering patterns in the source areas during the Valanginian stage, (ii) to provide the duration of these palaeoenvironmental changes and (iii) to discuss and discriminate the possible driving force(s) behind these palaeoenvironmental changes. We carried out high-resolution mineralogical (bulk rock and clay fraction) and geochemical (major element, calcium carbonate, phosphorus, and oxygen isotope) analyses on the Orpierre section. These analyses are complemented by CaCO_3 data obtained on the Angles section. These sections are ideal for such a study, as they benefit from a robust biostratigraphic and cyclostratigraphic framework (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013). Particularly, based upon the recent astronomical calibration of Orpierre and Angles, detrital and kaolinite mass accumulation rates have been calculated for the first time, in order to quantify the amount of detrital fraction provided into the basin and estimate their temporal variations.

2. Palaeogeographic setting of the Vocontian Basin

During the Early Cretaceous the Vocontian Basin was a 150 km wide epicontinental sea located on the northwestern Tethyan margin (Dercourt et al., 1993), at a palaeolatitude of 25-30°N (Smith et al., 1994) (Fig. 1A). It was characterized by a depth of a few hundred meters in depth (Donze, 1979; Wilpshaar et al., 1997) (Fig. 1A-B) and surrounded by carbonate platforms (Jura, Vivarais and Provencal platforms). The basin was open to the Western Tethyan ocean to the East (Masse, 1993; Wilpshaar et al., 1997) and sporadically connected to the boreal realm through the Polish corridor (Fig. 1B).

3. Material and methods

3.1. Material

This work focuses on the sections of Orpierre and Angles. The Orpierre section was situated in the central part of the Vocontian Basin (region of the “Hautes-Alpes”, SE France) (Fig. 1C). The Angles section was located in the southeastern part of the basin (region of the “Alpes de Haute Provence”, SE France). They are both composed of hemipelagic marl-limestone alternations interrupted by a few slumps in the Lower Valanginian. These sections benefited from high-resolution lithostratigraphic, biostratigraphic, chemostratigraphic, and

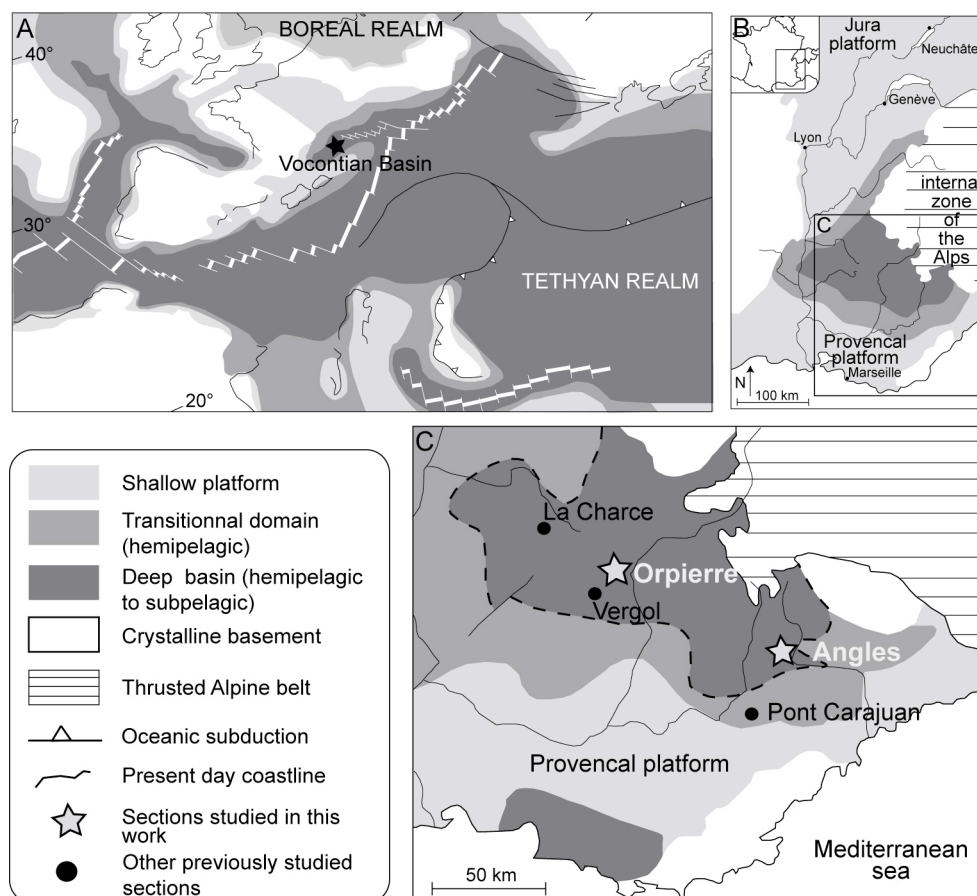


Fig. 1: Geographic and geologic settings of the studied sections in the Vocontian Basin, (A) Late Jurassic to Early Cretaceous palaeogeographic map of the western Tethys (after Dercourt et al., 2000). (B) Geographic location of the Vocontian Basin (SE France) (after Ferry, 1991). (C) Location of the Orpierre and Angles sections in the hemipelagic realm of the basin (after Cotillon et al., 1980).

cyclostratigraphic studies (Duchamp-Alphonse et al., 2007; Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013). The Orpierre section is well dated by calcareous nannofossils, calpionellids, and foraminifera (Moullade, 1966; Charbonnier et al., 2013). The Angles section is well dated by ammonoids (Cotillon, 1971; Busnardo et al., 1979; Bulot and Thieuloy, 1994; Reboulet, 1996), calcareous nannofossils (Manivit, 1979; Bergen, 1994; Gardin et al., 2000; Duchamp-Alphonse et al., 2007), and calpionellids (Allemann and Remane, 1979). Both sections benefited from a high resolution C-isotope stratigraphy (Duchamp-Alphonse et al., 2007; Charbonnier et al., 2013). An astronomical calibration of the Valanginian stage have been performed on these sections, based upon spectral analyses of the variations in the bulk rock susceptibility (MS) and the spectra gamma ray (SGR) signals respectively (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013). After a comparison between the MS and the SGR signals obtained on these reference sections the duration of the Valanginian stage has been revised and proposed at 4.69 Myr, the duration of the Weissert Episode has been estimated at 2.08 Myr (Charbonnier et al., 2013).

3.2. Methods

This work focuses on the bulk marly-interbeds. At Orpierre, mineralogical (bulk rock and clay fractions) and geochemical (CaCO_3 , P and $\delta^{18}\text{O}$) data were carried out on 115 powdered bulk rock samples. 60 samples have been selected for major element analysis. At Angles, a total of 104 samples have been analysed for the calcium carbonate content ($\text{CaCO}_3\%$) in complement to the mineralogical and geochemical data previously obtained (Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011).

3.2.1. Bulk rock and clay mineralogies

About 800 mg of random powder of the bulk samples were pressed (20 bar) in a powder holder, and analyzed by XRD at the Institute of Earth Sciences of the University of Lausanne (ISTE-UNIL) (Scintag XRD 2000 diffractometer), in order to determine bulk rock mineralogy using the procedures described by Ferrero (1965, 1966). This method allowed the semi-quantification of the whole-rock mineralogy by using external standards with an error varying between 5 and 10% for the phyllosilicates

and 5% for the others whole-rock minerals. The positions of the $^{\circ}2\theta$ peaks were used for the mineral identification and calcite (29.43), “phyllosilicates” group (19.80), quartz (26.65), sodic plagioclase (albite, 27.90) and potassic feldspar (microcline, 27.50) were semi-quantified, and ankerite, dolomite and/or pyrite were the unquantified minerals.

The samples selected for clay mineral analyses, were prepared at the University of Paris Sud-XI in the IDES Laboratory (“Interaction et Dynamique des Environnements de Surface”). Samples were treated with diluted acetic acid (CH_3COOH) and hydrogen peroxide (H_2O_2) to remove carbonates and organic matter. Clay defloculation was done by successive washing in distilled water. The $< 2\mu\text{m}$ clay fraction was then separated from the bulk samples by the settling method according to the Stoke’s law (Galehouse, 1971). The clay fraction are pipetted and deposited on a glass plate, then dried at ambient temperature. Three X-ray diagrams were measured using a PANalytical Diffractometer: one after air drying, one after ethylene glycol solvation for 24h and one after heating at 490°C for 2h. Clay minerals were identified based on the position of the (001) series of basal reflections on the curve with the MacDiff software (Petschick, 2000) using the main X-ray diffraction peaks of each minerals (Mixed-layers_{illite-smectite}: 12-17 Å; illite: 10 Å and Kaolinite/Chlorite: 7 Å). Relative proportions of Kaolinite and Chlorite were determined using the 3.57 and 3.54 Å peaks respectively. Analytical uncertainties are estimated to be of 5 %.

3.2.2. Major element and calcium carbonate contents

The major elements were analysed using the method of X Ray Fluorescence (XRF) at the ISTE-UNIL. For XRF data (Phillips Panalytical PW 2400), 1.2121 g (± 0.0002) of rock-sample, that previously undergone a loss on ignition, were mixed with 6 g (± 0.0002) of lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and fused to glass-beads. Analytical precision were 0.5 % for the SiO_2 ; 0.05 % for TiO_2 ; 0.2 % for Al_2O_3 ; 0.15 % for CaO and 0.02 % for K_2O .

The CaCO_3 contents were measured with a mano-calcimeter. 100 mg of random powder of the bulk samples were treated with HCl (10%). $p\text{CO}_2$ measurements and carbonates contents were calibrated using a pure calcite external standard. Analytical uncertainties are estimated to be of 1%.

3.2.3. Oxygen isotope analyses

The oxygen isotope analyses were performed on aliquots of powdered bulk rock samples in the stable isotope laboratory of the ISTE-UNIL, using a Thermo Fisher Scientific (Bremen, Germany) Gas Bench II carbonate preparation device connected to a Delta Plus XL isotope ratio mass spectrometer (Révész and

Landwehr, 2002). The CO_2 extraction was done at 70°C . The isotope ratios were reported in the delta (δ) notation as the per mil (‰) deviation relative to the Vienna Pee Dee Belemnite standard (VPDB). Analytical uncertainty (2σ), monitored by replicate analyses of the international calcite standard NBS-19 and the laboratory standard Carrara Marble was not greater than $\pm 0.1\text{‰}$.

3.2.4. Phosphorus contents

Measurements of total P contents were performed at the ISTE-UNIL using a UV/Vis Perkin Elmer Lambda 10 spectrophotometer. Approximately 100 mg of powdered bulk rock samples were mixed with 1 mL of MgNO_3 and left to dry in an oven at 45°C for 16 h. The samples were then heated in a furnace at 550°C for 2 h. After cooling, 10 mL of 1 N HCl were added and constantly shaken for 16 h. The solutions were filtered ($63\mu\text{m}$), diluted ten times, and analysed using the ascorbic acid method of Eaton et al. (1995). The concentration of PO_4 was obtained by calibration with known standards solutions. The samples reproducibility was estimated better than 5%.

4. Results

4.1. The Orpierre section

4.1.1. Mineralogical data

Minerals identified in the bulk rock samples include calcite, phyllosilicates, quartz, and accessory minerals ($<2\%$), such as plagioclase and feldspar, that will not be discussed further (Fig. 2A). The $<2\mu\text{m}$ fraction contained kaolinite, illite, illite-smectite mixed layers (R0 I/S), and chlorite (Fig. 2A). The whole rock and clay mineralogy allowed to define five successive periods (named 1 to 5 in Fig. 2).

From the top of the NK2B to the base of the NK3A Subzones (Upper Berriasian–Lower Valanginian: period 1) the calcite contents gradually decreased (from 80 to 45%) whereas phyllosilicates and quartz contents increased (from 15 to 32% and from 5 to 13% respectively). The clay mineral fraction is marked by a significant increase in the kaolinite (from 1 to 30%) and chlorite (from 1 to 8%) contents in the NK2B Subzone before a significant decrease to 15% and 1% in the NK3A Subzone. The illite and R0 I/S curves show similar trends. The illite and R0 I/S contents are marked by decreasing values in the NK2B Subzone (from 70 to 30% and from 70 to 20% respectively), followed by an increase in the NK3A Subzone (to 52 and 40% respectively).

In the NK3A Subzone (period 2) the calcite contents increase up to 60%. Phyllosilicates and quartz proportions mirror carbonate contents and decrease to 20 and 9% respectively. In the clay fraction, the mineralogical signal is rather scattered.

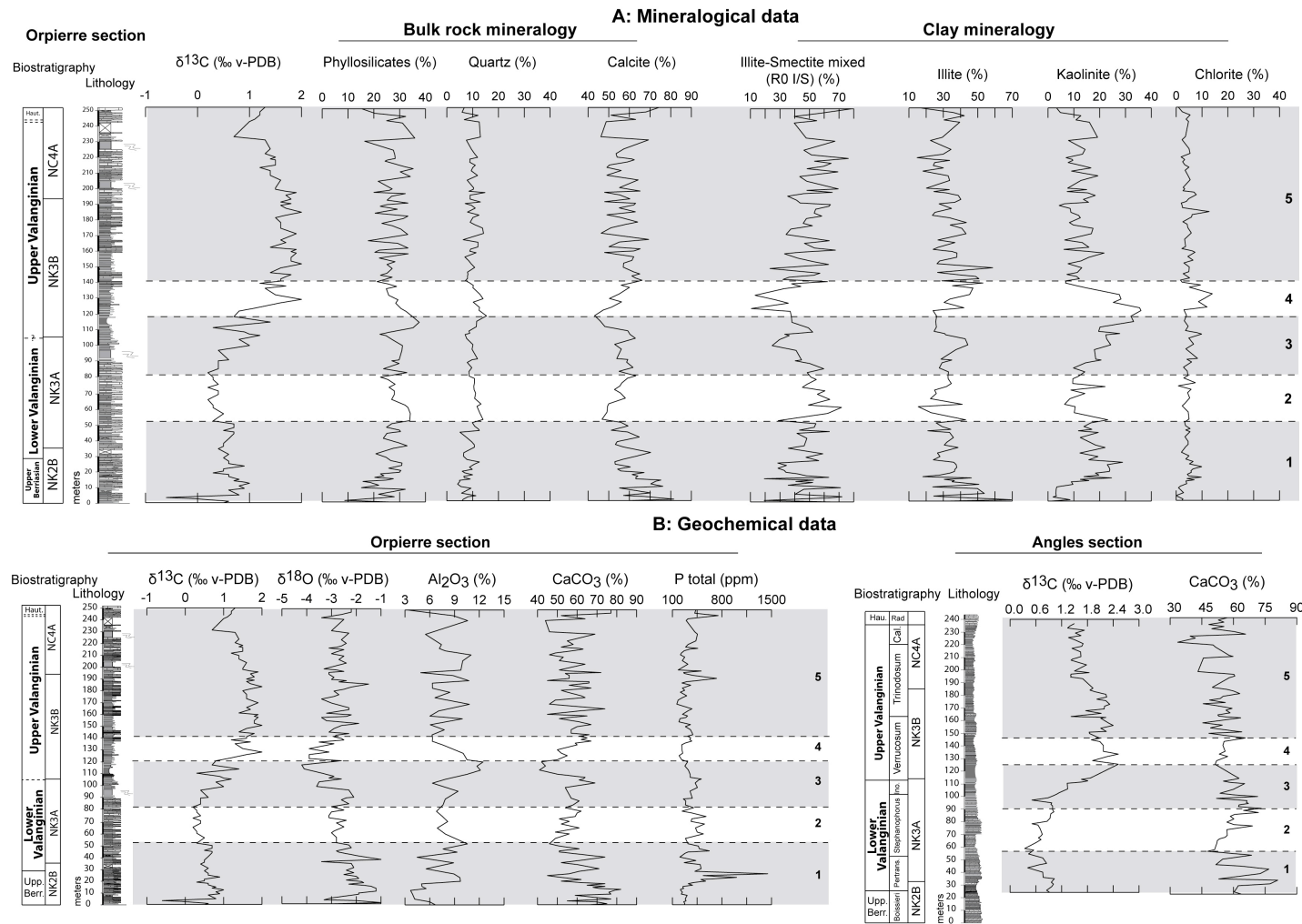


Fig. 2: A) Mineralogical data (bulk rock and clay mineralogies) of the Orpierre section (relative %) plotted against the lithological column, the biostratigraphy and the carbon isotope signal from the Upper Berriasian–Lower Hauterivian (from Charbonnier et al., 2013). Mineralogical data were carried out on the marly interbeds. Plagioclase and feldspar contents considered as accessory minerals (<2%) are not represented in this figure. Periods 1 to 5 are based upon the bulk rock and clay mineral distribution (see text for details). **B)** Geochemical data (Major elements, calcium carbonate, and phosphorus contents and oxygen isotope measurements) of the Orpierre section, plotted against the lithological column, the biostratigraphy, and the carbon isotope signal (from Charbonnier et al., 2013). Calcium carbonate contents of the Angles section are plotted against the lithological column, the biostratigraphy (from Bulot and Thieuloy, 1994; Duchamp-Alphonse et al., 2007) and the carbon isotope signal (from Duchamp-Alphonse et al., 2007). Upp. Ber. = Upper Berriasian; Pertrans. = Pertransiens; Ino. = Inostranewi; Calli. = Callidiscus; Haut. = Hauterivian; Rad. = Radiatus. Periods 1 to 5 are based according to the geochemical signal (see text for details).

The kaolinite and illite proportions decrease (from 21 to 5% and from 40 to 20% respectively) then slightly increase (from 5 to 15% and from 20 to 35% respectively). Inverse trend is recorded for the R0 I/S.

The NK3A–NK3B Subzone transition corresponds to the period 3 and includes the positive CIE. In this interval the calcite contents drop to 43%. It is associated with an increase in both phyllosilicates (from 21 to 37%) and quartz (from 7 to 15%) contents. During this time interval the proportions of kaolinite drastically increase to achieve maximum values (35%) at the $\delta^{13}\text{C}$ climax. R0 I/S minerals mirrors kaolinite's trend and decrease from 60 to 10%. Instead of rather scattered trends, the illite proportions show an increasing trend (from 30 to 41%) that is followed by a decreasing trend (from 41 to 22%).

In the NK3B Subzone (Upper Valanginian, period 4) the calcite content drastically increases to 65%. It is accompanied by an abrupt decrease in phyllosilicates and quartz proportions (to 23 and 8% respectively). Kaolinite contents drop to 8%. Illite, R0 I/S again mirror kaolinite contents and significantly increase (from 35 to 52% and from 10 to 65% respectively). Chlorite shows high contents (up to 12%).

The top of the NK3B and the base of the NC4A Subzones (Upper Valanginian), characterize the period 5. It has a comparatively large sedimentary thickness marked by short-term variations in the mineralogical signal. Fairly abundant calcite (50–70%) are accompanied by various amounts of phyllosilicates (17–35%) and quartz (7–13%). The clay assemblages are generally rich in R0 I/S that tend to increase up section (from 30 to 70%) whereas illite proportions tend to decrease (from 50 to 20%). The kaolinite contents show stable variable proportions (5–22%).

4.1.2. Geochemical data

The fluctuations of Al_2O_3 , CaCO_3 , P contents, and the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signals from the Orpierre section are plotted with the lithology and the biostratigraphy in Fig. 2B. The Al_2O_3 variations are inversely correlated to the CaCO_3 curve. Similarly to the mineralogical data, five time intervals are recognized.

In the NK2B–NK3A Subzones (period 1) a significant increase in the Al_2O_3 values (from 4 to 11%) coincides with a sharp decrease in CaCO_3 proportions (from 81 to 46%). P contents are characterized by a significant peak and reach maximum values (1447 ppm). The $\delta^{18}\text{O}$ signal is rather scattered but depict a long-term decreasing trend from -1 to -3‰. In the NK3A Subzone, (period 2) Al_2O_3 values decrease to 7%, whereas the CaCO_3 contents increase to 60%. During this interval, the proportions of P vary between 250 and 550 ppm. The $\delta^{18}\text{O}$ values range between -2.5 and -3.1‰. The

NK3A–NK3B transition (period 3) that includes the positive CIE, is characterized by the most striking feature in the geochemical signal. The CaCO_3 content is marked by a long-term decreasing trend (from 60 to 41%); Al_2O_3 mirrors the carbonate trends and significantly increase to 12.5%. P contents are represented by increasing values (from 175 to 450 ppm), followed by a decrease (to 175 ppm). The $\delta^{18}\text{O}$ signal is marked by a long-term decrease to achieve minimal values (-4.2‰) at the CIE climax. In the NK3B Subzone (lower part of the Upper Valanginian, period 4), the geochemical signature shows abrupt changes with a sharp decrease in the Al_2O_3 content (from 12.5 to 6%) that coincides with the drastic increase of CaCO_3 contents (from 41 to 65%) and $\delta^{18}\text{O}$ values (from -4.2 to -1.9‰). The proportions of P are relatively low, with an average of 145 ppm. From the top of the NK3B to the base of the NC4A Subzone (Upper Valanginian, period 5), as for the mineralogical signal, the geochemical signal is characterized by short-term variations. Al_2O_3 , CaCO_3 , P and $\delta^{18}\text{O}$ range from 5 to 10%, 50 to 70%, 162 to 746 ppm and -1.5 to -3‰ respectively.

4.2. The Angles section: the CaCO_3 contents

At Angles, the fluctuations of calcium carbonate content ($\text{CaCO}_3\%$) are plotted against the lithology, the biostratigraphy and the carbon isotope signal (Fig. 2B). The trends are comparable to those observed at Orpierre.

The carbonate content curve shows a decreasing trend in the *Pertransiens* ammonite Zone (NK2B–NK3A Subzone, period 1) (from 81 to 41%), followed by an increase (from 48 to 73%) in the lower part of the *Stephanophorus* ammonite Zone (NK3A, period 2). The positive carbon isotope excursion (period 3, NK3A–NK3B Subzones) coincides with a sharp reduction in the CaCO_3 contents reaching 51%. In the *Verrucosum* ammonite Zone, (NK3B Subzone, period 4) increased calcite contents are recorded (from 51 to 66%). The *Verrucosum*–*Callidiscus* ammonite Zones (NK3B–NC4A, period 5) are marked by variable CaCO_3 contents ranging from 45 to 70%.

5. Discussion

5.1. Diagenetic overprint

During the Valanginian, the mineralogical and geochemical signals hold palaeoenvironmental informations (climate and sea-level changes) that may be modified by authigenic or diagenetic overprints (e.g. Brumsack, 1989; Chamley, 1989; Thiry, 2000). Before any palaeoenvironmental interpretations, it is necessary to estimate the influence of these processes on the primary signals. As previous studies demonstrated that the mineralogical and geochemical

signatures of the Angles section reflect palaeoenvironmental changes (Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011), only the signals from the Orpierre section will be discussed.

5.1.1. Clay mineralogy

In the Vocontian Basin, the occurrence of neoformed clay minerals might be inferred to (i) meteoric water circulation through the porosity, and (ii) weathering of volcanic rock layers (ashes and basalts) (Deconinck and Debrabant, 1985). At Orpierre, clay mineralogical analyses focused on the marly interbeds characterized by low porosities and limited meteoric water circulation. Meteoric weathering and submarine weathering of volcanic glass shards are two processes that have recently been highlighted in centimetre-thick ochreous colour horizons from three Vocontian sections (Fesneau et al., 2009). Such horizons are usually represented by the neoformed clays derived from the meteoric weathering of pyrite. However, they have not been observed at Orpierre.

In the Mesozoic series of the Vocontian Basin, diagenetic overprints are mainly represented by burial diagenetic processes. Previous studies based on mineralogical and geochemical data document a steady increase of the intensity of the burial diagenetic overprint eastward, in relation to the Alpine orogeny (e.g. Deconinck and Chamley, 1983; Ferry et al., 1983). In the eastern part of the basin, the mineralogical studies conducted on thick Lower Cretaceous successions (>700 m) highlight an impact of the burial diagenesis on the primary signal with the significant replacement of smectite into illite in the marly interbeds and into chlorite in the calcareous beds (Deconinck and Debrabant, 1985; Chamley, 1989). Such results are corroborated by T_{\max} values as high as 550°C, in the eastern part of the basin, that indicate high degree of thermal diagenesis (Ferry et al., 1983; Levert, 1991). To the opposite in the western part of the basin, the impact of burial diagenesis seems of minor importance in the marly interbeds (Deconinck and Debrabant, 1985). It appears that the clay mineralogical assemblages reflect a primary signal (Deconinck and Chamley, 1983; Deconinck and Debrabant, 1985). In this area T_{\max} values never exceed 435°C (Ferry et al., 1983; Levert, 1991) thus indicating a low degree of thermal diagenesis. The Orpierre section belongs to the central part of the basin. Moreover, in this 250 m-thick succession, the clay mineral assemblage is marked by the lack of any continuous vertical trends in the clay mineral composition, as expected under strong burial diagenesis. As an example the significant short-term variations in the illite content along the section (from 20 to 50%, i.e. >5%) cannot be explained by burial diagenetic effects (Fig. 2A).

In conclusion, it is reasonable to think that the clay mineral assemblages of the Orpierre section

reflect a primary signal that can be used as a palaeoenvironmental proxy. This result corroborates several recent mineralogical studies carried out on Valanginian successions from the Vocontian Basin that depicted clay mineral distribution as a good proxy to reconstruct hydrolysing conditions in the source areas (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Morales et al., 2013; Westermann et al., 2013).

5.1.2. Major elements: carbonate vs terrigenous material

The element aluminium (Al) is mostly of terrigenous origin (via fluvial and eolian transportation) and depicts high concentration in aluminosilicates compare to seawater (Orians and Bruland, 1986; Rachold and Brumsack, 2001; Brumsack, 2006). It is often considered as being chemically inert, and represents the most important element to characterize terrigenous material as it is not affected by biological or diagenetic processes. Similarly to aluminium, the titanium element (Ti) is another detrital elemental proxy, which is usually not affected by authigenic or biogenic effects. At the opposite, a part of the elements silicon (Si) and potassium (K) can be introduced in the biogenic (silica, organic matter) or authigenic (sulphides, insoluble oxyhydroxydes) fractions (e.g. Brumsack, 2006; Tribouvillard et al., 2006). However, the good correlations between Al_2O_3 and SiO_2 , and K_2O and TiO_2 ($r^2 > 0.9$) suggest that these elements are mainly of detrital origin. The inverse correlation between Al_2O_3 and CaO ($r^2 = -0.96$) suggests that the calcium is mainly associated to biogenic carbonates related to in situ primary productivity and/or the exportation of $CaCO_3$ particles from the platform basinward (Brumsack, 2006). To confirm this hypothesis, the bulk samples plotted in a Al_2O_3 - SiO_2 - CaO ternary diagram depict an homogeneous mixture of terrigenous detrital matter (represented by the average shale, Wedepohl, 1991) and biogenic carbonate end members (represented by the percent of CaO) (e.g. Hild and Brumsack, 1998) (Fig. 3).

5.1.3. Phosphorus content

At a geological time scale the phosphorus is considered as a key element to trace variations in nutrient inputs (e.g. Filippelli and Delaney, 1994; Föllmi, 1995; Delaney, 1998; Bodin et al., 2006; Stein et al., 2012). The inputs of phosphorus in the oceans are mainly controlled by continental runoff whereas hydrothermal sources and submarine weathering of basalts is considered to be of negligible importance (Föllmi, 1996; Delaney, 1998; Compton et al., 2000). The transfer of P into the sediments occurs either by aggregation onto clay particles, absorption by fish debris, or incorporation into organic matter, either by direct precipitation (authigenic phase) (Filippelli and Delaney, 1996;

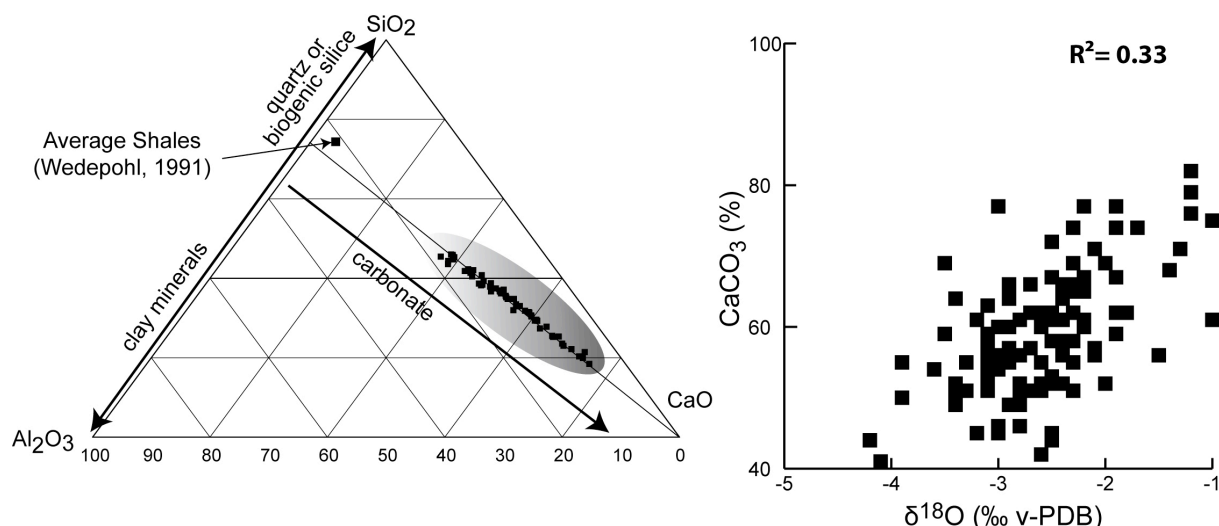


Fig. 3: **A)** Major element composition of the bulk rock samples from the Orpierre section plotted in a Al_2O_3 - SiO_2 - CaO ternary diagram, **B)** Correlation of $\delta^{18}O$ (‰v-PDB) vs $CaCO_3$ (%) for the bulk samples.

Föllmi, 1996; Delaney, 1998). Under reduced conditions, P may be remobilized, thus contributing to the global P budget in the ocean (e.g. Van Cappellen and Ingall, 1994; Colman and Holland, 2000; Bodin et al., 2006; Mort et al., 2007). Thereby two major processes control the global P accumulation, (i) the regime of hydrolysis in the source areas and (ii) the degree of water-column oxygenation, and in particular the redox conditions at the sediment-water interface (Föllmi, 1995; Filippelli and Delaney, 1996; Colman and Holland, 2000).

During the Valanginian, oxygen depleted conditions are persistent only at marginal basins as the Weddell and the North Atlantic Seas (Westermann et al., 2010). The distributions of redox sensitive trace elements recorded in sections from the Lombardian basin (Breggia and Capriolo sections) and the Northern Tethyan Shelf (Alvier and Malleval sections) attest the absence of anoxic conditions in the Northwestern Tethyan margin (Westermann et al., 2010). Such result is confirmed by low TOC contents in the Vocontian Basin (at Vergol and Angles sections; Westermann et al., 2010; Kujau et al., 2012) thus highlighting the absence of generalized anoxic conditions during the Valanginian. These geochemical data suggest that the redox conditions and particularly reduced conditions might not played an important role on the overall global P accumulation recorded in the Vocontian Basin during the Valanginian. Thus at Orpierre, fluctuations in P may be interpreted as reflecting changes in nutrient inputs triggered by fluctuations in the hydrolysis regime on the continents.

5.1.4. Oxygen isotopes

Bulk rock oxygen isotope signals are very sensitive to diagenetic processes. The major overprint is related to pressure solution associated to burial compaction that is responsible for the precipitation of

diagenetic cement enriched in $CaCO_3$ and depleted in ^{18}O (e.g. Friedman and O'Neil, 1977; Frank et al., 1999). The absence of negative covariance between the $\delta^{18}O$ signal and the $CaCO_3$ contents ($r^2=0.33$) suggests a light influence of the burial compaction on the $\delta^{18}O$ signal (Frank et al., 1999) (Fig. 3). Moreover it appears that the $\delta^{18}O$ variations recorded at Orpierre section depicts similar shapes to those previously obtained on similar age sections (Fig. 4). Particularly, the long-term decreasing trend recorded at Orpierre (from -4.2 to -2.5‰) during the C-isotope shift, corroborates long-term decreasing trends in the bulk rock $\delta^{18}O$ signals in (i) the Angles section (Vocontian Basin: -3.78 to -2.77‰; Duchamp-Alphonse et al., 2007), (ii) a composite section from the Umbria Marche Basin (from -2.75 from -2.0‰; Sprovieri et al., 2006), and (iii) the HK12 section from the Közöskút Ravine (from -2.0 to -0.5‰; Fozy et al., 2010) (Fig. 4). As these basins are characterized by various burial diagenetic histories, the similar evolutions in the oxygen isotope signals reinforce the idea that these $\delta^{18}O$ variations may reflect a primary signal. Consequently, in analogy to Godet et al. (2006) or Stein et al. (2011), the long-term trends of the bulk rock $\delta^{18}O$ signal will be interpreted as palaeotemperature and/or palaeosalinity trends.

5.2. Mass accumulation rates

At Orpierre, quartz and phyllosilicate minerals, but also Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and K_2O are associated to the detrital fraction. To the opposite $CaCO_3$ is related to the biogenic fraction. Phosphorus reflects nutrients that are related to the hydrolysis conditions in the source areas.

Based upon the recent astronomical calibrations proposed at Orpierre (Charbonnier et al., 2013), and at Angles (Martinez et al., 2013) for the Valanginian

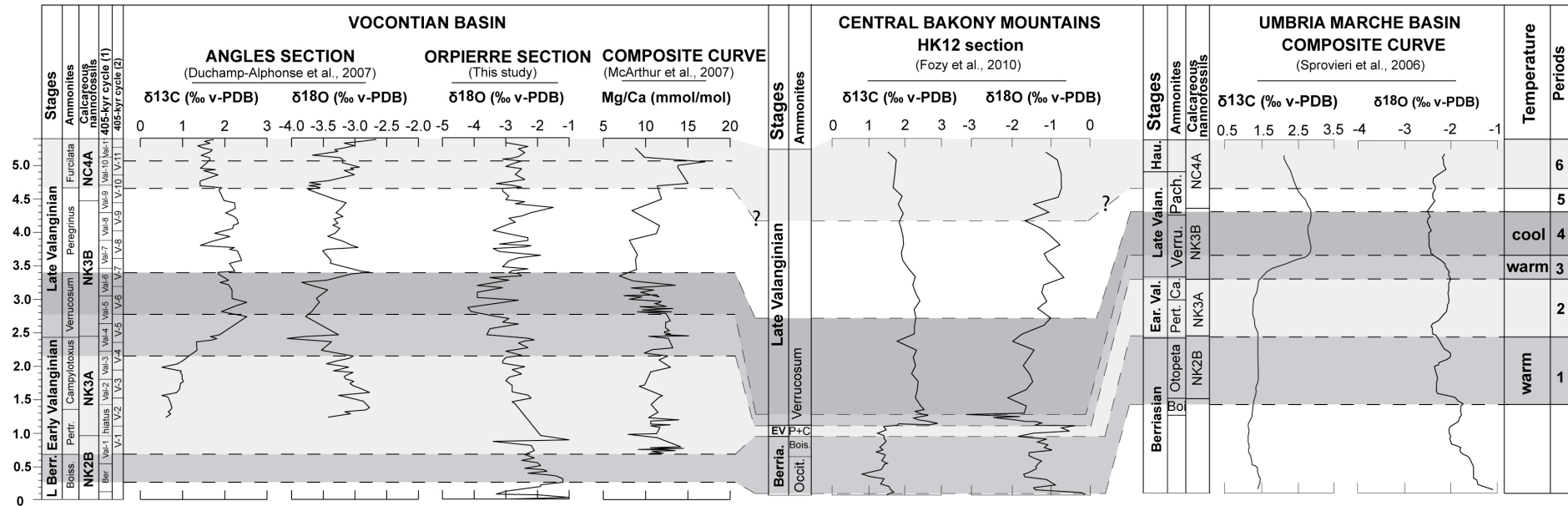


Fig. 4: Comparison of the evolution in $\delta^{18}\text{O}$ along the Orpierre section (This study) with (i) the oxygen isotopic signals from the Angles section (Vocontian Basin; [Duchamp-Alphonse et al., 2007](#)), the HK12 section (Central Bakony Mountains; [Fozy et al., 2010](#)) and the composite section (Umbria Marche Basin; [Sprovieri et al., 2006](#)); and (ii) the Mg/Ca ratio curve from the composite section (Vocontian Basin; [McArthur et al., 2007](#)). In the Vocontian Basin, the standard ammonite biozonation is applied ([Reboulet et al., 2011](#)). In addition calcareous nannofossil ([Charbonnier et al., 2013](#)) biozonations, and $\delta^{13}\text{C}$ curve ([Duchamp-Alphonse et al., 2007](#)) are reported. Temporal framework of this interval is based upon the recent astronomical calibrations of the Orpierre and Angle sections (1: [Charbonnier et al., 2013](#); 2: [Martinez et al., 2013](#)). In the Central Bakony Mountains and in the Umbria Marche Basin, the biostratigraphy and the C-isotope stratigraphy are from [Fozy et al. \(2010\)](#) and [Sprovieri et al. \(2006\)](#) respectively. Shaded bands highlight the periods that are described in the discussion (see text for details).

time interval, fluxes (Mass Accumulation Rates: MARs in $\text{g/cm}^2/\text{kyr}$) have been calculated in order to consider the temporal framework and the specific evolution of the sedimentation rate. It will help highlighting possible condensation effects. MARs have been calculated for the detrital fraction (100- $\text{CaCO}_3\%$) and the phosphorus contents in order to reconstruct changes in terrigenous and nutrient influxes (John et al., 2006). In addition, as kaolinite mainly forms during highly hydrolytic weathering reactions (i.e. humid and probably warm climates; Chamley, 1989), kaolinite MAR has been estimated to highlight the changes in the hydrolysing conditions in the source areas. The MARs were calculated using the following equation:

$$\text{MARs} = D \times S_{\text{rate}} \times [\text{elements}]$$

D is the dry bulk density (g/cm^3) estimated at 2.3 g/cm^3 for the marly interbed samples (Attewell and Farmer, 1976); S_{rate} is the sedimentation rate (cm/kyr) obtained after the astronomical calibrations of the Orpierre and Angles sections (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013) and [elements] are (i) phosphorus concentrations [P] (mg/g), (ii) the phyllosilicates contents (%) or (iii) the detrital fraction (100- $\text{CaCO}_3\%$) respectively. The phosphorus accumulation rate (PAR) of the Angles section was calculated after Westermann et al. (2013). The kaolinite MAR has been obtained by multiplying the MAR of phyllosilicates to the percent of kaolinite (John et al., 2006).

5.3. Detrital and nutrient influxes: changes in the weathering pattern

5.3.1. Climate variations vs sea-level changes

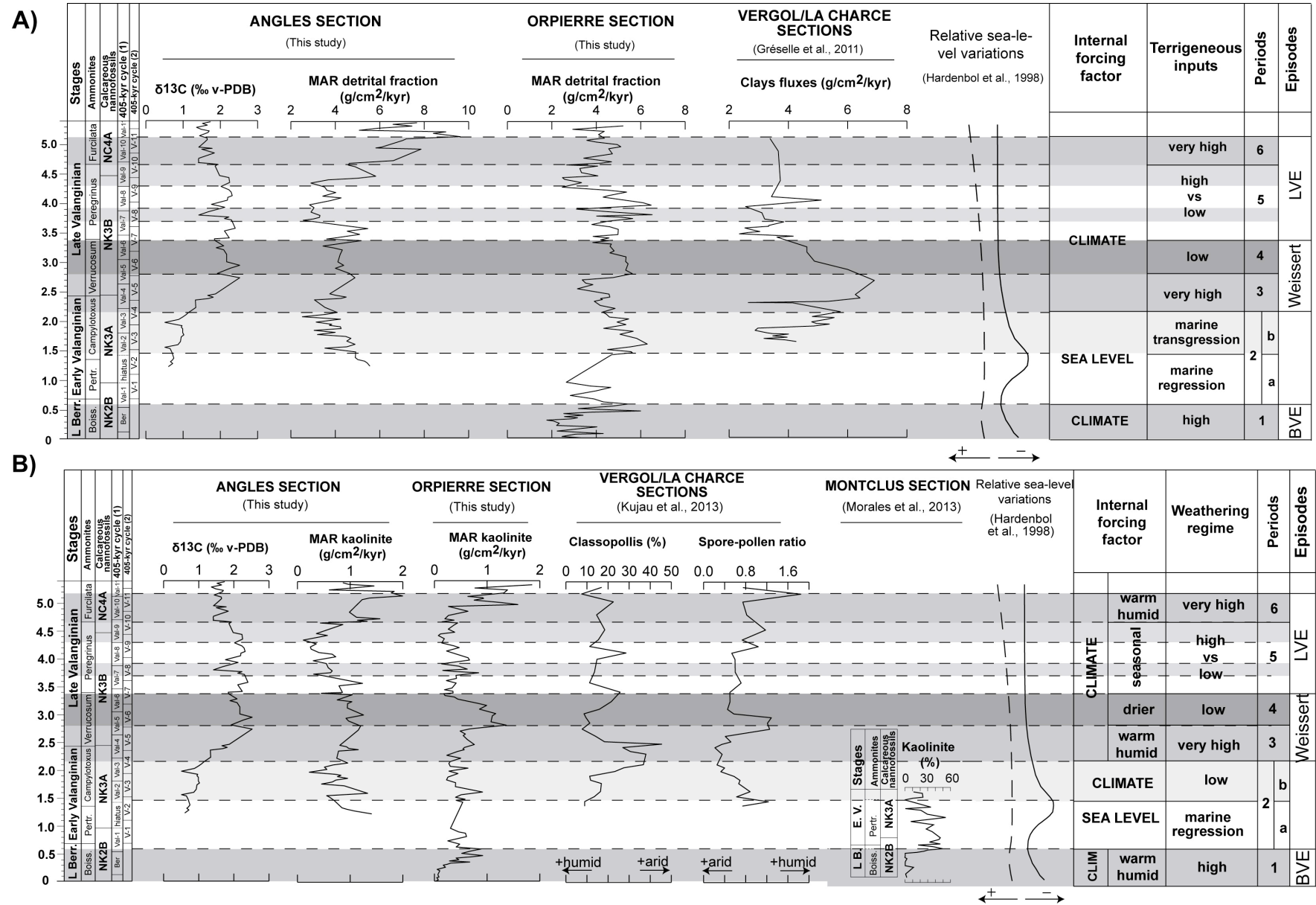
The Orpierre and Angles sections are marked by pronounced fluctuations in the terrigenous and kaolinite MAR's (or influxes) (Fig. 5). As the diagenetic overprints are probably negligible for these sections (paragraph 5.1) two major driving forces may explain these fluctuations: (i) climate variations through changes in the precipitations, temperature and runoff; and (ii) sea-level fluctuations through changes in the distances from the source areas (Chamley, 1989; Weaver, 1989; Adatte et al., 2002; Duchamp-Alphonse et al., 2011). At Angles it has already been demonstrated that the distribution of detrital material was mainly influenced by second order sea-level changes during the Early Valanginian, and climate conditions during the Late Valanginian (Duchamp-Alphonse et al., 2011). However, before any palaeoclimatic interpretations are made at Orpierre, it is necessary to estimate the impact of sea-level changes on the detrital influxes. The major second-order sea-level changes are recorded during the Late Berriasian–Early Valanginian, with a major

transgressive event in the NK2B Subzone (period 1), followed by a regressive event at the base of the NK3A Subzone (subperiod 2a) and a major transgressive event at the top of the NK3A Subzone (subperiod 2b) (Haq et al., 1987; Hardenbol et al., 1998) (Fig. 5).

At Orpierre, in the NK2B Subzone (period 1) the transgressive event is associated with a progressive increase of the detrital influxes (from 2 to $5.8 \text{ g/cm}^2/\text{kyr}$) whereas the NK2B–NK3A transition (subperiod 2a), marked by a marine regression, is associated with their significant decrease (to $2.3 \text{ g/cm}^2/\text{kyr}$). In the case of a significant influence of sea-level changes, the total opposite trends would be expected: a regime/transgressive event would trigger increased/decreased detrital influxes, as the distance from the coastline is reduced/rised. Thus it clearly appears that the detrital influxes recorded at Orpierre, during the NK2B–NK3A Subzones (period 1 and subperiod 2b) are mainly driven by climate conditions. The detrital influxes recorded at Orpierre highlights changes in the hydrolysing conditions in the source areas. At the opposite, in the top of the NK3A Subzone (subperiod 2b) the marine transgressive is associated with a decrease of the detrital influxes (from 6 to $4 \text{ g/cm}^2/\text{kyr}$). In such a case, as Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2011), the influence of sea-level changes on the detrital influxes cannot be excluded. During that time intervals the detrital influxes will not be used as a climate proxy.

Also, as kaolinite is a dense mineral, it settles rapidly and it is rather deposited nearest the shore, in shallow water settings (Chamley, 1989). As a consequence, the kaolinite influxes recorded at Orpierre, should progressively drop during regressive events and progressively decrease during transgressive events (in a similar way as the Angles, Duchamp-Alphonse et al., 2011). However, the exact opposite is observed at Orpierre. In the NK2B Subzone, the transgressive event is associated with a progressive increase in the kaolinite influxes (from 0 to $0.9 \text{ g/cm}^2/\text{kyr}$) whereas no clear trend is recorded in the NK3A Subzone (period 2). Thus, at Orpierre, the significant second-order sea-level changes recorded during Late Berriasian–Early Valanginian do not significantly influence the kaolinite distribution. The kaolinite MAR will be used as an accurate proxy to reconstruct the hydrolysis conditions that prevailed in the source areas (Singer, 1984; Chamley, 1989; Robert and Chamley, 1990) from the Late Berriasian to the Late Valanginian.

Fluctuations in the terrigenous and nutrients influxes, and changes in the $\delta^{18}\text{O}$ signal allow the recognition of three major intervals represented by significant palaeoenvironmental variations, as explained below (Fig. 5; Fig. 6).



5.3.2. The Late Berriasian–Valanginian episode: BVE

At Orpierre, the Late Berriasian (NK2B Subzone, period 1) is characterized by a major increase in the detrital (from 2 to 5.8 g/cm²/kyr), kaolinite (from 0 to 0.9 g/cm²/kyr) and phosphorus influxes (from 2 to 6 mg/cm²/kyr) (Fig. 5B; Fig. 6) probably tied to wetter conditions in the source areas as the sea-level rises. Such results coincide with the significant increase in the kaolinite and P proportions (from 0 to 60% and from 0.1 to 1.5 mg/cm²/kyr) previously recorded at Montclus (Morales et al., 2013) (Fig. 5B; Fig. 6). These results confirm the hypothesis of enhanced detrital and nutrient influxes due to enhanced hydrolysing and run-off conditions in the source areas at the Berriasian–Valanginian transition. The changes to higher trophic levels might explain the shift from the photozoan to the heterozoan carbonate production in the Jura platform and might corresponds to the first phase of platform demise (Morales et al., 2013 after Föllmi, 2012). We propose to name this period the Late Berriasian–Valanginian episode (BVE). According to Charbonnier et al. (2013) a duration of ~576 kyr is estimated for this interval.

This episode is followed in the NK3A Subzone (subperiod 2a) by a decrease of the detrital and kaolinite influxes (from 5 to 2.3 g/cm²/kyr and from 0.9 to 0.3 g/cm²/kyr). These evolutions suggest lower hydrolysis conditions in the source areas and a most likely gradual climate change toward drier conditions in the Early Valanginian.

5.3.3. The Early–Late Valanginian transition: The Weissert episode

In the Orpierre section, the Early–Late Valanginian interval, which includes the positive CIE (period 3), is marked by a decrease followed by a drastic increase of the detrital (from 3.2 to 5.6 g/cm²/kyr) and the kaolinite influxes (from 0.2 to 1.3 g/cm²/kyr) (Fig. 5). As already proposed at Angles, Vergol/La Charce and Alvier (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Gréselle et al., 2011; Westermann et al., 2013) (Fig. 5) these trends might represent an evolution to wetter conditions in the source areas as the hydrological cycle accelerates. Also, it confirms

the pronounced humid conditions that have recently been highlighted in the area by spore-pollen assemblages (Kujau et al., 2013) (Fig. 5B). At Orpierre, this time interval is also characterized, at the top of the NK3A Subzone (top of *Campylotoxus* ammonite Zone, period 3), by a peak in the P influxes, that corroborates a peak in the PAR at Ollioules (Provence platform; Bonin et al., 2012), Alvier (Helvetic platform; Westermann et al., 2013), Angles (Vocontian Basin; this study) and Capriolo (Lombardian Basin; Westermann et al., 2013), and high PAR in the global DSDP/ODP sites synthesis (Föllmi, 1995; van de Schootbrugge et al., 2003) (Fig. 6). Thus, in the Northwestern Tethyan margin, enhanced nutrients influxes are probably associated to enhanced runoff conditions during the Weissert Episode. Such as the BVE, this episode of elevated nutrient inputs seems to coincide with a platform demise marked by major replacements in biotic communities in the Helvetic area (D1, Föllmi et al., 1994). Such results are furthermore supported by the $\delta^{18}\text{O}$ curve obtained at Orpierre. Long-term decreasing trends are recorded during the CIE (period 3) before achieving a minimum value of -4.2‰ at the $\delta^{13}\text{C}$ climax. These trends are probably indicative of increased temperatures and/or lowered salinities related to increased run-off. As these trends corroborate increased $\delta^{18}\text{O}$ values in the Angles section (from -2.9 to -3.7‰, 25–30°N; Duchamp-Alphonse et al., 2007), in the Umbria Marche Basin (from -2.0 to -2.5‰, 25°N, Sprovieri et al., 2006), and in the Central Bakony Mountains (from -0.5 to -3.0‰, 30–35°N, Fozy et al., 2010) one cannot exclude a global warming in tropical latitudes, characterized by greenhouse conditions. In the Vocontian basin, the carbonate fraction of the marly interbeds is essentially composed of calcareous nannofossils (Manivit, 1979). The whole rock $\delta^{18}\text{O}$ signal recorded at the Orpierre and Angles sections could represent a tropical surface water signal, as proposed by Thibault and Gardin (2010) for the Pacific DSDP site 577A, during the Maastrichtian. In such a case, according to the equation of Anderson and Arthur (1983) and an assumed δ_{seawater} of -1‰ under an ice-free world (Shackleton and Kennett, 1975), a warming between 4.8 ($\delta^{18}\text{O}$ signal: Angles) and 8°C ($\delta^{18}\text{O}$ signal: Orpierre) would be observed.

Fig. 5: A) Evolution of the detrital fraction mass accumulation rate (MAR in g/cm²/kyr) for the Orpierre and Angles sections. These data are compared to the clay fluxes recorded at Vergol/Morénas/La Charce (Gréselle et al., 2011) and to the global sea-level variations (Hardenbol et al., 1998). Carbon isotope curve from the Vocontian Basin is from Duchamp-Alphonse et al. (2007). The temporal framework of these sections is well defined by astronomical calibrations (1: Charbonnier et al., 2013; 2: Martinez et al., 2013). Shaded bands highlight the periods that are described in the discussion (see text for details). **B)** Evolution of the kaolinite mass accumulation rate (MAR in g/cm²/kyr) for the Orpierre and Angle sections. These data are compared to kaolinite contents recorded at Montclus (Morales et al., 2013), the spore-pollen data recorded at Vergol/La Charce section (Kujau et al., 2013), and the global sea-level variations (Hardenbol et al., 1998). Carbon isotope curve from the Vocontian Basin is from Duchamp-Alphonse et al. (2007). The temporal framework of these sections is well defined by astronomical calibrations (1: Charbonnier et al., 2013; 2: Martinez et al., 2013). Shaded bands highlight the periods that are described in the discussion (see text for details).

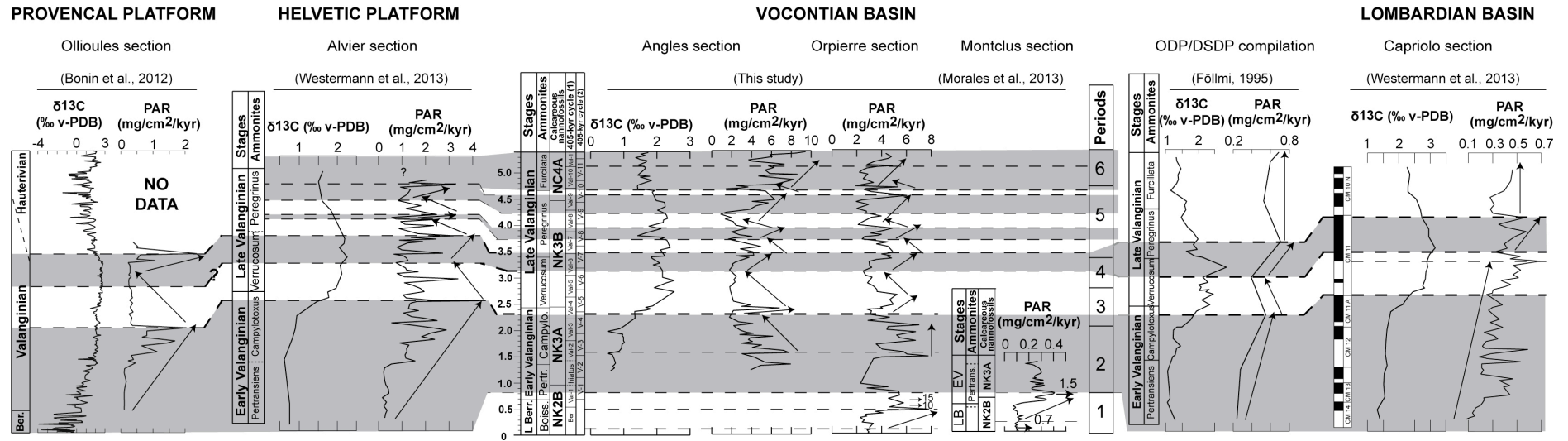


Fig. 6: Comparison of the evolution in P accumulation rates (PAR) along the Orpierre and the Angles sections (Vocontian Basin; This study). These data are compared to the PAR along the Montclus section (Vocontian Basin; Morales et al., 2013), the Capriolo section (Lombardian Basin; Westermann et al., 2013), the Alvier section (Helvetic platform; Westermann et al., 2013), the Ollioules section (Provencal platform; Bonin et al., 2012); and the global PAR curve (Föllmi, 1995). PARs are expressed in mg/cm²/kyr. Shaded bands highlight the periods that are described in the discussion (see text for details).

After the astronomical calibrations of the Orpierre (Charbonnier et al., 2013) and the Angles sections (Martinez et al., 2013), it appears that the palaeoenvironmental changes recorded during the CIE (period 3) in response to an acceleration in the hydrological cycle last ~653 kyr.

As during the BVE, this episode is followed in the NK3B Subzone by a progressive decrease of the detrital and kaolinite influxes (from 5.6 to 3.8 g/cm²/kyr and from 1.25 to 0.2 g/cm²/kyr respectively) as the $\delta^{18}\text{O}$ values increase (to -2.5‰) (Fig. 4–6). These evolutions suggest lower hydrolysing conditions in the source areas and a most likely gradual climate change toward a (i) drier conditions as previously suggested by Duchamp-Alphonse et al. (2011), Gréselle et al. (2011) and Westermann et al. (2013); and (ii) cooler conditions as previously highlighted by van de Schootbrugge et al. (2000), Pucéat et al. (2003), McArthur et al. (2007) and Barbarin et al. (2012). Drier conditions have recently been well expressed by a gradual change in plant communities (spore taxa) in the Vocontian Basin and the Mid Polish Trough (Kujau et al., 2013) (Fig. 5B). Cooler conditions are particularly well expressed by the synchronous increasing trend of $\delta^{18}\text{O}$ signal and the decreasing trend of the Mg/Ca signal obtained in the Vocontian Basin, on belemnite rostra (McArthur et al., 2007) (Fig. 4). In such a context, low nutrient inputs are expected in the Tethyan realm. However increases in the PARs are recorded at Orpierre and Angles (from 2.3 to 4.3 mg/cm²/kyr and from 2 to 4.1 mg/cm²/kyr respectively). Such results are puzzling but consistent with the global increase of the phosphorus influxes that is recorded in the Northern Tethyan margin (Föllmi, 1995; Bonin et al., 2012; Westermann et al., 2013; This study) (Fig. 6). The significant second-order sea-level rise was responsible for the establishment of gateways between the boreal and the Tethyan realm (Price et al., 2000; van de Schootbrugge et al., 2000). As proposed by van de Schootbrugge et al. (2003) and more recently by Westermann et al. (2013) one can not exclude that cooler and probably enriched nutrient waters entry in the Tethyan realm and contribute to increase its global budget in P. This hypothesis corroborates the concomitant migration of faunal and floral species in the Tethyan environment (e.g. Melinte and Mutterlose, 2001; Mutterlose et al., 2003). According to the astronomical calibrations of the Orpierre and Angles sections, this period 4 lasts ~576 kyr (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013) (Fig. 5; Fig. 7).

5.3.4. The Late Valanginian episode

The Late Valanginian is represented by short-term variations in the mineralogical and geochemical signals (Fig. 5; Fig. 6).

At Orpierre, the top of the NK3B Subzone (*Peregrinus* ammonite Zone, period 5), is marked by rapid fluctuations in the detrital and kaolinite influxes (Fig. 5). The remarkable similar shape of the kaolinite MAR curve from the Orpierre section with the kaolinite MAR curve from the Angles section supports contrasted climate conditions in the Vocontian area and probably highlights seasonal alternations between more humid vs more arid conditions (Adatte and Rumley, 1989; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013). This interval is marked by variable P influxes (Fig. 5A), thus variable nutrient inputs, that are consistent with such an hypothesis (Westermann et al., 2013). According to the astronomical calibrations of the Orpierre and Angles sections, this period lasts ~1.1 Myr (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013) (Fig. 5; Fig. 6).

The NC4A Subzone (*Furcilata* ammonite Zone, period 6) is also characterized by rapid fluctuations in the mineralogical and geochemical signals (Fig. 5). At Orpierre and Angles, it is notably represented by a significant rise in the detrital (from 2.3 to 4.1 g/cm²/kyr and from 4.3 to 9 g/cm²/kyr respectively) and kaolinite (from 0.2 to 1.3 g/cm²/kyr and from 0.5 to 2 g/cm²/kyr respectively) influxes (fig. 5A-B). These distributions are probably tied to enhanced detrital inputs related to wetter and maybe warmer conditions (Fig. 5). At that time, humid conditions are also recorded by palynological data in the Vocontian Basin (Kujau et al., 2013) (Fig. 5B). Moreover, it coincides with increased values of the Mg/Ca ratio in the Vocontian Basin (McArthur et al., 2007) (Fig. 4). This phase is associated with a long-term increase in the PAR (to 9 mg/cm²/kyr) that most likely reflects high nutrients influx into the basin. This eutrophication event corroborates the last drowning phase of the Jura platform (D1 platform drowning event according to Föllmi et al., 1994). Finally, we propose to name this interval the Late Valanginian–Hauterivian Episode (VHE). According to the astronomical calibrations (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013) a duration of 516 kyr is estimated for this interval (period 6).

Recently Littler et al. (2011) present sea-surface temperature records from low and midlatitudes, using TEX₈₆ analyses. These authors find stable sea surface temperatures of ~32°C at 15–20°N, and ~26°C at 53°S, throughout the Valanginian time interval. The contrast between our data and these data may be linked to a possible diverse climatic belts and/or a possible expression of basins with different sensitivities to the global climatic variations (Littler et al., 2011; Westermann et al., 2013).

5.4. Driving forces behind the Weissert episode

The duration of the Weissert Episode (NK3A–NK3B Subzones, *Campylotoxus*–*Verrucosum*

ammonite Zones) has been recently estimated at 2.3 Myr (Sprovieri et al., 2006), 2.14 Myr (Martinez et al., 2013) and 2.08 Myr (Charbonnier et al., 2013) respectively. During this episode, the most important palaeoenvironmental and palaeoclimatic changes are recorded in periods 3 and 4 with a duration of 1.215 Myr (653+576 kyr). Period 3 is characterized by greenhouse conditions; period 4 is represented by drier and cooler conditions. In the Mesozoic, greenhouse conditions have been triggered by several external driving forces: (i) volcanic activity (e.g. Adams et al., 2010), (ii) dissociation of methane gas hydrate (e.g. Mazzini et al., 2010), and Earth orbital parameters (Suan et al., 2008). These driving forces are discussed below.

5.4.1. Volcanic activity and dissociation of methane gas hydrate

Greenhouse conditions associated to volcanic activity have been recognized at times of global CIE's, in the Early Aptian (OAE1a, Selli level) and during the Cenomanian–Turonian transition (OAE2, Bonarelli level), with the emplacement of the Ontong and the Caribbean/Madagascar Large Igneous Provinces respectively (e.g. Méhay et al., 2009; Adams et al., 2010; Barclay et al., 2011; Kuroda et al., 2011). Those, related to the dissociation of methane gas hydrate, have been observed during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum (PETM) (Dickens et al., 1997; Svensen et al., 2004). All these episodes are characterized by abrupt changes in the global temperature conditions in response to rapid degassing of CO₂ in the ocean-atmosphere system. During the OAE1a and OAE2, temperatures increase by ~ +8°C and ~ +4°C respectively in ~100 kyr (Forster et al., 2007; Ando et al., 2008). During the PETM, temperatures increase between ~ +5 and +9°C, in ~30 kyr (Cui et al., 2011; McInerney and Wing, 2011).

During the Weissert episode, the amplitude of the global warming episode observed in the Northern Tethyan margin (~ +4 to +8°C) is consistent with the amplitude of the warming episodes observed during the Aptian (~ + 8°C), the Cenomanian–Turonian transition (~ +4 °C) and the PETM (~ +5 to 9°C). However, with a duration of ~653 kyr, it is 6 to 21 times longer than these warming episodes. Such a duration is not compatible with a rapid release of large amounts of CO₂ into the atmosphere (Forster et al., 2007; Cui et al., 2011). Moreover during the OAE1a and OAE2 events, a negative $\delta^{13}\text{C}$ shift (with an amplitude of -1.5 to -3‰; <50 kyr) usually predates the major positive-C isotope excursion, in response to the addition of ¹³C depleted carbon to the ocean-atmosphere reservoir (e.g. Menegatti et al., 1998; Kuroda et al., 2007). Such negative CIE is not observed during the Valanginian. And finally, the new astrochronological calibration of the Valanginian stage (Martinez et al., 2013) demonstrates that the

Weissert Episode might precede the Paraná-Etendeka activity. Moreover, Charbonnier et al. (2013) highlight long-lasting palaeoenvironmental perturbations that might not be compatible with a rapid and intense volcanic activity.

5.4.2. Earth orbital parameters

Spectral analyses applied on high-resolution magnetic susceptibility (Orpierre section) and spectral gamma ray signals (Angles section) reveal a strong cyclic pattern related to the Earth's orbital parameters during the Valanginian (Fig. 7; Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013). Particularly, it appears that the precession (P) was the main driving force behind the limestone-marl alternations, with a modulation by the 405 kyr (E1) eccentricity cycle (Charbonnier et al., 2013; Martinez et al., 2013). At Orpierre, these cycles are probably modulated by a shortened period of long eccentricity cycle (1.2 Myr, E2; Charbonnier et al., 2013). At low latitudes, the precession/eccentricity cycles are well expressed in the insolation solutions that directly influence temperature, humidity and atmospheric conditions (e.g. Berner, 1999; Rachold and Brumsack, 2001; Crucifix et al., 2006). Thus weathering regime and detrital influxes can be controlled by changes in orbital parameters, through insolation variations.

Particularly, our study shows a remarkable similarity between the palaeoenvironmental changes recorded during the Late Berriasian–Late Valanginian interval, and the variations in the insolation induced by Earth's orbital parameters (Fig. 7). At Orpierre, the increase of insolation induced by eccentricity cycles (405 kyr and shortened period of long eccentricity cycles) coincides with (i) the increase of terrigenous influxes (MAR detrital fraction), and (ii) the increased runoff in the source areas (MAR kaolinite); and (iii) probably increased temperature ($\delta^{18}\text{O}$ values) (Fig. 7A). Particularly, the maxima of insolation, well expressed in the 405 kyr and shortened period of long eccentricity cycles, coincides with the maxima of hydrolysing conditions in the NK2B Subzone (period 1: BE); during the positive CIE (period 3: Weissert episode), and during the NC4 Subzone (period 6: VHE). Moreover, the decrease of insolation recorded during the NK3B Subzone, corroborates the drier and cooler conditions that prevailed during the period 4 (Fig. 7B). The durations of each climatic phase (~600 kyr) correspond to ½ E2 cycle. Particularly, the Weissert episode (periods 3+4) and the contrasted climatic episode (period 5) correspond to one E2 cycle (Fig. 7). In addition, the BVE-WE interval and the WE-VHE interval correspond to a six 405 kyr eccentricity cycles interval that is consistent with the possible long eccentricity cycle (2.4 Myr) (Fig. 7). Recently Kujau et al. (2013) plotted the 2.4 Myr eccentricity cycle recorded in the Umbria Marche Basin

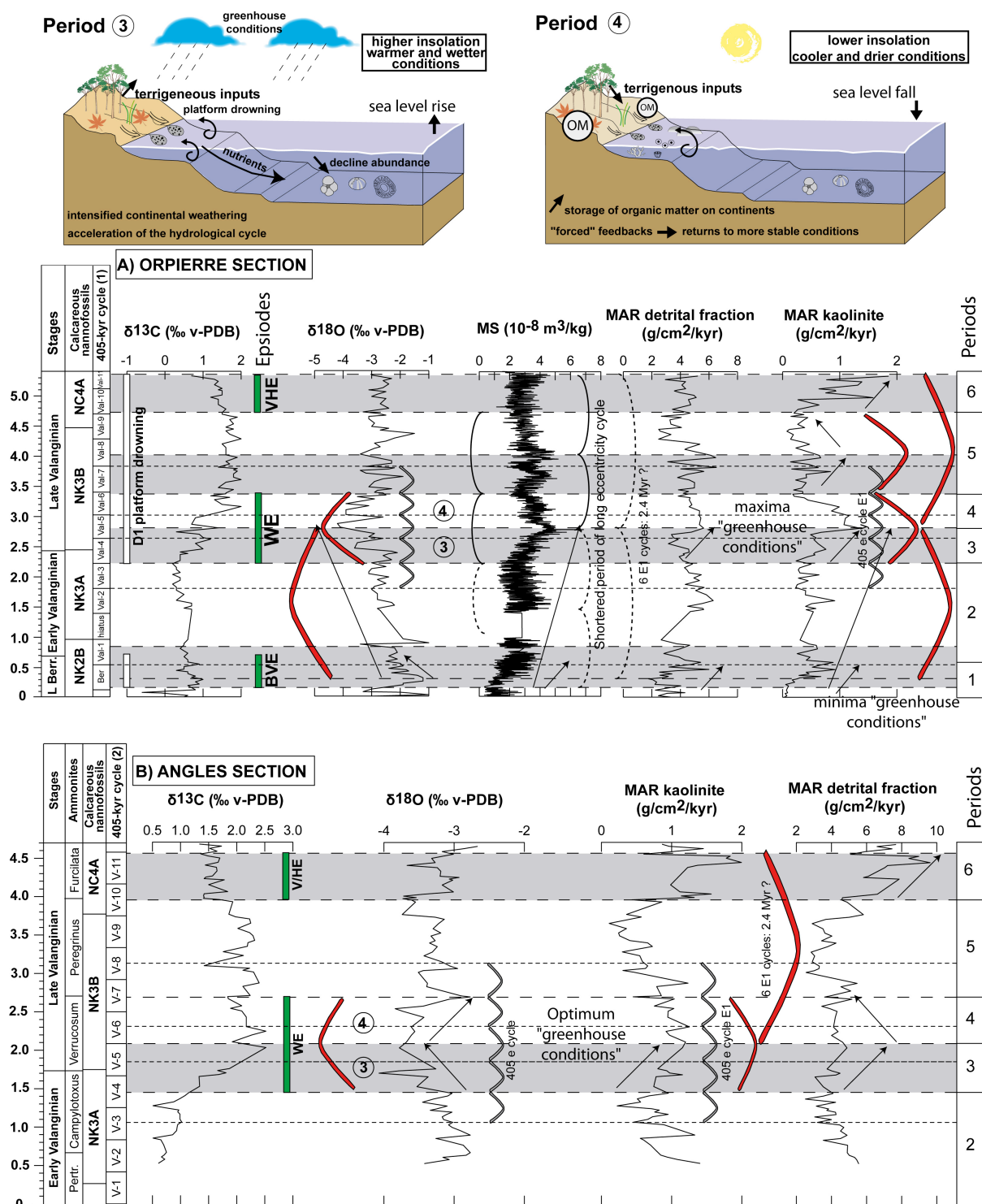


Fig. 7: Summary figure including all the major features observed during the Berriasian–Valanginian interval. **A)** Variations in the detrital fraction and the kaolinite mass accumulation rates (in g/cm²/kyr), δ¹⁸O values (in ‰), and magnetic susceptibility contents (MS in m³/kg) from the Orpierre section. Shortened period of long eccentricity cycles (E2) and 405 kyr eccentricity cycles (E2, grey and white bands) are reported from the calibrated astronomical periodicities obtained by spectral analysis (Charbonnier et al., 2013). Calcareous nannofossil biostratigraphy and C-isotope stratigraphy are from Charbonnier et al. (2013). **B)** Variations in the detrital fraction and the kaolinite mass accumulation rates (in g/cm²/kyr), and the δ¹⁸O values (in ‰) from the Angles section. 405 kyr eccentricity cycles (E2, grey and white bands) are reported from the calibrated astronomical periodicities obtained by spectral analysis (Martinez et al., 2013). Standard ammonite Zonation, calcareous nannofossil biostratigraphy and C-isotope stratigraphy are from Reboulet et al. (2011) and Duchamp-Alphonse et al. (2007). Eccentricity maxima (higher insolation), during the period 3, coincide with maxima of hydrolysing conditions and detrital inputs during the CIE traducing warmer and wetter conditions. In contrast decreased insolation (eccentricity cycle), during the period 4, coincide with lower hydrolysing conditions and detrital inputs, traducing a drier and probably cooler conditions.

(Sprovieri et al., 2006) and the spore-pollen assemblages from the Vocontian Basin and the Mid Polish Trough. The 2.4 Myr eccentricity cycle coincides with more humid conditions recorded in these basins. Thus, our results validate and corroborate the previous changes in palynomorph taxa.

At Angles, similar patterns are recorded in the mineralogical and geochemical signals (Fig. 7). Maxima and minima of hydrolysing conditions marked by high vs low terrigenous inputs and high vs low kaolinite MAR, corroborate the maxima and minima of insolation, that are well expressed in the 405 kyr eccentricity cycles (Fig. 7). Particularly, during the period 3 and 4, as per the Orpierre section, three 405 kyr eccentricity cycles are observed.

In conclusion, at the Orpierre and the Angles sections, changes in the mineralogical and geochemical signals highlight changes in insolation induced by the Earth's orbital parameters (eccentricity cycles). Particularly, the climax of the CIE corroborates a maxima of insolation. In such a scenario, the orbital forcing appears to be the major driving force behind the Weissert episode and the associated palaeoenvironmental and palaeoclimatic changes ascribed to the Late Berriasian–Late Valanginian interval.

5.5. Implications for the Valanginian positive carbon isotope excursion

During the Mesozoic, the prominent C-isotope excursions are usually attributed to major volcanic activities or massive dissociation of methane gas hydrates that are supposed to lead to a rapid $p\text{CO}_2$ increase in the ocean-atmosphere system and, thus, climate changes (e.g. Barclay et al., 2010; Mazzini et al., 2010). As explained above, such mechanisms might not have triggered the Valanginian CIE, which rather seems associated to a long-term (> 650 kyr) significant rise in low-latitude insolation at the Early Valanginian–Late Valanginian transition. In a similar way as the short-term C-cycle perturbations (intense volcanism and/or dissociation of CH_4 gas hydrates), increased insolation leads to climate warming that usually induces higher temperatures and higher precipitations in low and midlatitudes. Such climate conditions trigger enhanced runoff and increased detrital/nutrient influxes into oceans, as observed in the Vocontian basin (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Gréselle et al., 2011; Westermann et al., 2013; This study). However, contrary to the volcanic activity or massive dissociation of methane gas hydrates, the long-lasting increased insolation recorded during the Valanginian is not associated with a widespread deposition of organic matter rich sediments (black shales) in response to elevated marine productivity (e.g. Jenkyns, 1980). The lack of widespread black-shales during the Valanginian CIE is puzzling

because most of the Mesozoic CIEs are the consequence of a $\delta^{13}\text{C}$ rise in the OA system, due to an increased burial of ^{13}C -depleted organic C in the black shales (e.g. Schlanger and Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980). It is possible that such a discrepancy is inferred to the biosphere reaction (and particularly the photosynthetic organisms) in response to rapid vs long-lasting C-cycle changes in the ocean-atmosphere (OA) reservoir. Particularly, it seems that the terrestrial ecosystem is more sensitive to long-lasting C-cycle changes than the marine ecosystem (Keller et al., 2011). In such a scenario, a rapid CO_2 degassing in the OA reservoir seems to rather trigger significant changes in the seawater physico-chemical conditions (changes in pH, carbonate ion concentration, and indirectly nutrient levels) that are sufficient to deeply affect the cycle life of the primary producers (such as coccolithophores): the enhanced production of cells (organic matter), together with a reduced biocalcification potential, lead to the deposition of black shales (such as during OAE1a and the OAE2, Dimitrescu and Brassell, 2006; Jarvis et al., 2011). To the opposite it seems that long-lasting temperature and precipitation increases are required to deeply affect terrestrial vegetation as already proposed by Keller et al. (2011). In that case, a densification of the vegetation cover can easily explain an enhanced storage of organic matter in the continents. In such a scenario, a rise of the $\delta^{13}\text{C}$ in the OA system is easily explain with an increased burial of ^{13}C -depleted organic C in coals. As already proposed by Westermann et al. (2010), such mechanism could be at the origin of the Valanginian CIE.

6. Conclusions

The Orpierre section consists of a continuous sedimentation well time calibrated by biostratigraphy and cyclostratigraphy. The mineralogical and geochemical trends reflect a primary signal driven by palaeoenvironmental changes. Moreover, at Orpierre the significant second-order sea level changes recorded during Late Berriasian–Early Valanginian do not significantly influence the detrital and the kaolinite distribution. For the first time, the fluctuations in detrital, kaolinite, and nutrients influxes allow the recognition of three climate episodes well time calibrated, during the Late Berriasian–Late Valanginian:

- 1) At the Late Berriasian–Valanginian boundary: the Berriasian–Valanginian episode (BVE) with a duration of ~ 576 kyr
- 2) At the Early–Late Valanginian transition: the Weissert Episode (WE) with a duration of ~ 653 kyr
- 3) In the Late Valanginian: the Late Valanginian–Hauterivian episode (VHE) with a duration of ~ 516 kyr

These episodes are systematically characterized by higher detrital and nutrient influxes related to enhanced humid conditions, and associated to major platform demises. The long-term global warming episode observed during the Weissert Episode is not compatible with a rapid and intense release of CO₂ levels in the atmosphere due to a volcanic activity or dissociation of CH₄ gas hydrates. It is most likely related to the changes in insolation induced by earth's orbital parameters. Particularly, maxima eccentricity is recorded when the wetter conditions and the higher detrital inputs are recorded in the Vocontian Basin. The orbital forcing is the major driving force behind the palaeoenvironmental changes during the Late Berriasian–Late Valanginian interval. Finally the Valanginian represent an exceptionally episode during the Cretaceous: contrary to the OAE1a (Early Aptian) and the OAE2 (Cenomanian-Turonian transition) it appears that long lasting changes in the carbon cycle during the Valanginian most significant affect the terrestrial ecosystem rather than the marine ecosystem.

References

- Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010. Volcanic triggering of a biochemical cascade during the Oceanic Anoxic Event 2. *Nature geoscience* 3, 201–204.
- Adatte, T. and Rumley, G., 1989. Sedimentology and mineralogy of the Valanginian and Hauterivian in the stratotypic region (Jura mountains, Switzerland). In: Wiedmann J., (Ed.) *Cretaceous of the western Tethys: proceedings of the 3rd 542 International Cretaceous Symposium*, Tübingen, 1987. E., Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, pp. 329–351.
- Adatte, T., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002. Late Cretaceous to Early Palaeocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 165–196.
- Adatte, T., Stinnesbeck, W., Hubberten, H., Remane, J., Guadalupe, L.O., 2001. Correlation of a Valanginian stable isotopic excursion in Northeastern Mexico with the European Tethys, in: Bartolini, C., Buffler, R. T., Cantu-Chapa, A., (Eds.), *The Western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basins, and Petroleum Systems*. AAPG Memoir 75, 371–388.
- Allemann, F., Remane, J., 1979. Les faunes de calpionelles du Berriasien supérieur/Valanginien. In *Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien* (eds Busnardo, R., Thieuloy, J. P., Moullade, M.), pp. 99–109 (CNRS, Paris).
- Alley, N.F., Frakes, L.A., 2003. First known Cretaceous glaciation: Livingston tillite member of the Cadnawie Formation, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 50, 139–144.
- Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. SEPM Short Course, Tulsa, pp. 1–151.
- Ando, A., Kaiho, K., Kawahata, H., Kakegawa, T., 2008. Timing and magnitude of early Aptian extreme warming: unravelling primary $\delta^{18}\text{O}$ variation in indurated pelagic carbonates at Deep Sea Drilling Project Site 463, Central Pacific Ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 260, 463–476.
- Attewell, P.B., Farmer, I.W., 1976. *Principles of engineering geology*. Chapman and Hall, 1045p.
- Barbarin, N., Bonin, A., Mattioli, E., Pucéat, E., Cappetta, H., Gréselle, B., Pittet, B., Vennin, E., Joachimski, M., 2012. Evidence for a complex Valanginian nannoconid decline in the Vocontian basin (South East France). *Marine Micropaleontology* 84–85, 37–53.
- Barclay, R.S., McElwain, J.C., Sageman, B.B., 2010. Carbon sequestration activated by a volcanic CO₂ pulse during Ocean Anoxic Event 2. *Nature geoscience* 3, 205–208.
- Bergén, J. A., 1994. Berriasian to early Aptian calcareous nannofossils from the Vocontian trough (SE France) and Deep Sea Drilling Site 534: new nannofossil taxa and a summary of low-latitude biostratigraphic events. *Journal of Nannoplankton Research* 16, 59–69.
- Berner, R.A., 1999. A new look at the long-term Carbon Cycle. *GSA Today* 9, 2–6.
- Bodin, S., Godet, A., Föllmi, K.B., Vermeulen, J., Arnaud, H., Strasser, A., Fiet, N., Adatte, T., 2006. The late Hauterivian Faraoni oceanic anoxic event in the western Tethys: evidence from phosphorus burial rates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 245–264.
- Bonin, A., Vennin, E., Pucéat, E., Guiraud, M., Arnaud-Vanneau, A., Adatte, T., Pittet, B., Mattioli, E., 2012. Community replacement of neretic carbonate organisms during the late Valanginian platform demise: A new record from the Provence Platform. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 365–366, 57–80.
- Bornemann, A., Mutterlose, J., 2008. Calcareous nannofossil and $\delta^{13}\text{C}$ records from the Early Cretaceous of the western Atlantic ocean: evidence for enhanced fertilization across the Berriasian–Valanginian transition. *Palaios* 23, 821–832.
- Brumsack, H.-J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.* 78, 851–882.
- Brumsack, H.J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344–361.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., 1994. Les biohorizons du Valanginien du Sud-Est de la France: un outil fondamental pour les corrélations au sein de la Téthys occidentale. *Géologie Alpine, Mémoire H. S.* 20, 15–41.
- Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M., 1979. *Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien* (SE de la France). *Les Stratotypes Français*, vol. 6. C.N.R.S., Paris.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin. 623 pp.
- Charbonnier, G., Boulila, S., Gardin, S., Duchamp-Alphonse, S., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., Colin, C., Galbrun, B., 2013. Astronomical calibration of the Valanginian “Weissert” episode: the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France). *Cretaceous Research* 45, 25–42.

- Colman, A.S., Holland, H.D., 2000. The global diagenetic flux of phosphorus from marine sediments to the oceans, redox sensitivity and the control of atmospheric oxygen levels, In: Glenn, C.R., Prévôt-Lucas, L., Lucas, J. (eds.), *Marine authigenesis, from global to microbial*, SEPM Special Publication, 66, 53–75.
- Compton, J., Mallinson, D., Glenn, C.R., Filippelli, G., Föllmi, K., Shields, G., Zanin, Y., 2000. Variations in the global phosphorus cycle. In: Glenn, C.R., Prévôt-Lucas, L., Lucas, J. (Eds.), *Marine Authigenesis; From Global to Microbial*. Special Publication Society for Sedimentary Geology 66, pp. 21–33.
- Cotillon, P., 1971. Le Crétacé inférieur de l'arc subalpin de Castellane entre l'Asse et le Var, *Stratigraphie et Sédimentologie*. Mémoire du B. R.G.M., Bureau de Recherches Géologiques et Minières 68, 1–243.
- Cotillon, P., Rio, M., 1984. Cyclic sedimentation in the Cretaceous of DSDP site 535 and 540 (Gulf of Mexico), 534 (central Atlantic) and the Vocontian Basin (France). In: Buffler, R.T., Schlager, W., Pisiotto, K.A. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 77*, 339–376.
- Crucifix, M., Loutre, M.F., Berger, A., 2006. The climate response to the astronomical forcing. *Space Science Reviews* 125, 213–226.
- Cui, Y., Kump, L.R., Ridgwell, A.J., Charles, A.J., Junium, C.K., Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Urban, N.M., Harding, I.C., 2011. Slow release of fossil carbon during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum. *Nature geoscience* 4, 481–485.
- Deconinck, J.F., Chamley, H., 1983. Héritage et diagenèse des minéraux argileux dans les alternances marno-calcaires du Crétacé inférieur du domaine subalpin. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences (Paris)* 297 (2), 589–594.
- Deconinck, J.-F., Debrabant, P., 1985. Diagenèse des argiles dans le domaine subalpin: rôles respectifs de la lithologie, de l'enfouissement et de la surcharge tectonique. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 26, 321–330.
- Delaney, M.L., 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Glob. Geochem. Cycles* 12, 563–572.
- Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B., (eds) 1993. *Atlas Tethys Paléoenvironmental Maps*. Gauthier-Villars, Paris, 307 p., 14 maps, 1 pl.
- Dickens, G. R., Castillo, M.M., Walker, J.G.C., 1997. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology* 25, 259–262.
- Donze, P., 1979. Les ostracodes. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype Mésogéen de l'Etage Valanginien (Sud-Est de la France)*. Les Stratotypes Français, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 77–86.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011. Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302, 243–254.
- Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A.C., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France) during the Valanginian carbon isotope perturbation: evidence from calcareous nannofossils and trace element data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, 132–151.
- Dumitrescu, M., Brassell, S.C., 2006. Compositional and isotopic characteristics of organic matter for the early Aptian oceanic anoxic event at Shatsky Rise, ODP Leg 198. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 235, 168–191, doi:10.1016/j.palaeo.2005.09.028.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, vol. IXI, pp. 4.113–4.114.
- Erba, E., Bartolini, A.C., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology* 32, 149–152.
- Erba, E., Tremolada, F., 2004. Nannofossil carbonate fluxes during the early Cretaceous: phytoplankton response to nutrification episodes, atmospheric CO₂, and anoxia. *Paleoceanography* 19, 1–18.
- Ferrero J., 1965. Dosage des principaux minéraux des roches par diffraction de Rayon X. Rapport C.F.P. (Bordeaux), inédit.
- Ferrero J., 1966. Nouvelle méthode empirique pour le dosage des minéraux par diffraction R.X. Unpublished report C.F.P. (Bordeaux).
- Ferry, S., Cotillon, P., Rio, M., 1983. Diagenèse croissante des argiles dans des niveaux isochrones de l'alternance calcaire-marne valanginienne du bassin vocontien. Zonation géographique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris Série II* 297, 51–56.
- Fesneau, C., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., 2009. Evidence of aerial volcanic activity during the Valanginian along the northern Tethys margin. *Cretaceous Research* 30, 533–539.
- Filippelli, G.M., Delaney, M.L., 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60, 1479–1495.
- Föllmi, K.B., 1995. 160 m.y. record of marine sedimentary phosphorus burial: Coupling of climate and continental weathering under greenhouse and icehouse conditions. *Geology* 23, 859–862.
- Föllmi, K.B., 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Science Review* 40, 55–124.
- Föllmi, K.B., 2012. Early Cretaceous life, environment and anoxia. *Cretaceous Research* 35, 230–257.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. *Geological Society of American Bulletin* 106, 729–746.
- Forster, A., Schouten, S., Moriya, K., Wilson, P.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Tropical warming and intermittent cooling during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event 2: sea surface temperature records from the equatorial Atlantic. *Paleoceanography* 22, PA1219. doi:10.1029/2006PA001349.
- Fozy, I., Janssen, N.M.M., Price, G.D., Knauer, J., Palfy, J., 2010. Integrated isotope and biostratigraphy of a Lower Cretaceous section from the Bakony Mountains (Transdanubian Range, Hungary): a new Tethyan record of the Weissert event. *Cretaceous Research* 31, 525–545.
- Frank, T.D., Arthur, M.A., Dean W.E., 1999. Diagenesis of lower Cretaceous pelagic carbonates, North Atlantic: Paleocceanographic signals obscured, *Journal of Foraminiferal research*, 29, 4, 340–351.

- Friedman, I., O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest, In: Fleischer, M. (Ed.), *Data of Geochemistry*, 6th edition. United States Geological Survey Professional Paper 440-KK. 12 pp.
- Galehouse, J.S., 1971. Sedimentation Analysis. In: Carver, R.E. (Ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*. Wiley-Interscience, New York, pp. 69–94.
- Gardin, S., Bulot, L.G., Coccioni, R., DeWever, P., Hishida, K., Lambert, E., 2000. The Valanginian to Hauterivian hemipelagic successions of the Vocontian basin (SE France): new high resolution integrated biostratigraphical data. 6th International Cretaceous Symposium, Geozentrum. University of Vienna, Austria, p. 34.
- Godet, A., Bodin, S., Föllmi, K.B., Vermeulen, J., Gardin, S., Fiet, N., Adatte, T., Berner, Z., Stüben, D., van de Schootbrugge, B., 2006. Evolution of the marine stable carbon isotope record during the Early Cretaceous: A focus on the late Hauterivian and Barremian in the Tethyan realm. *Earth and Planetary Science Letters* 242, 254–271.
- Gréselle, B., Pittet, B., Mattioli, E., Joachimski, M., Barbarin, N., Riquier, L., Reboulet, S., Pucéat, E., 2011. The Valanginian isotope event: a complex suite of palaeoenvironmental perturbations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 306, 41–57.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 495–509.
- Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, P.R., 1987. The new chronostratigraphic basis of Cenozoic and Mesozoic sea-level cycles. In: Ross, C.A., Haman, D. (Eds.), *Timing and depositional history of eustatic sequences constraints on seismic stratigraphy*: Cushman Foundation for Foraminiferal Research, Special Publications, 24, pp. 7–13.
- Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., de Graciansky, P.C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European Basins. In: de Graciansky, P.C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins*: Special Publication Society for Sedimentary Geology, 60, pp. 3–13.
- Hild, E., Brumsack, H.J., 1998. Major and minor element geochemistry of lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggelsen KB 40). *Cretaceous Research* 19, 615–633.
- Jarvis, I., Lignum, J.S., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2011. Black shale deposition, atmospheric CO₂ drawdown, and cooling during the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event. *Paleoceanography* 26, PA3201, doi: 10.1029/2010PA002081.
- Jenkyns, H.C., 1980. Cretaceous anoxic events: From continents to oceans, *Journal Geological Society of London*, 137, 171–188.
- John, C.M., Adatte, T., Mutti, M., 2006. Regional trends in clay mineral fluxes to the Queensland margin and ties to middle Miocene global cooling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 233, 204–224.
- Keller, C.E., Hochuli, P.A., Weissert, H., Bernasconi, S.M., Giorgioni, M., Garcia, T.I., 2011. A volcanically induced climate warming and floral change preceded the onset of OAE1a (Early Cretaceous). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 305, 43–49.
- Kemper, E., Schmitz, H.-H., 1981. Glendonite — Indikatoren des polarmarinen Ablagerungsmilieus. *Geologische Rundschau* 759–773.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Hochuli, P.A., Pauly, S., Morales, C., Adatte, T., Föllmi, K., Ploch, I., Mutterlose, J., 2013. Reconstructing Valanginian (early Cretaceous) mid-latitude vegetation and climate dynamics based on spore-pollen assemblages. *Review of Palaeobotany and Palynology* 197, 50–69.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Ostertag-Henning, C., Gréselle, B., Mutterlose, J., 2012. No evidence for anoxia during the Valanginian carbon isotope event—An organic-geochemical study from the Vocontian Basin, SE France. *Global and Planetary Change* 92–93, 92–104.
- Kuroda, J., Ogawa, N.O., Tanimizu, M., Coffin, M.F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007. Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters* 256, 211–223.
- Kuroda, J., Tanimizu, M., Hori, R.S., Suzuki, K., Ogawa, N.O., Tejada, M.L.G., Coffin, M.F., Coccioni, R., Erba, E., Ohkouchi, N., 2011. Lead isotopic record of Barremian-Aptian marine sediments: implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis. *Earth and Planetary Science Letters* 307, 126–134.
- Lever, J., 1991. Répartition géographique des minéraux argileux dans les sédiments Mésozoïques du bassin subalpin: mise en évidence d'une diagenèse complexe, Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon, Département des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, 114, 175 pp.
- Lini, A., Weissert, H., Erba, E., 1992. The Valanginian carbon isotope event: a first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous. *Global Change Special Issue, Terra Nova* 4, 374–384.
- Littler, K., Robinson, S.A., Bown, P.R., Nederbragt, A.J., Pancost, R.D., 2011. High sea-surface temperatures during the Early Cretaceous Epoch. *Nature Geoscience* 4, 169–172.
- Manivit, H., 1979. Les nannofossiles. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype Mesogéen de l'Étage Valanginian (Sud-Est de la France)*. Les Stratotypes Français, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 87–98.
- Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L., 2013. Astrochronology of the Valanginian stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 376, 91–102.
- Masse J.P., 1993. Valanginian-Early Aptian carbonate platforms from Provence, Southeastern France. In: Simo, J.A.T., Scott R.W., Masse J.-P. (Eds.), *Cretaceous Carbonates Platforms*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, Tulsa, OK, United States, 363–374.
- Mazzini, A., Svensen, H., Leanza, H.A., Corfu, F., Planke, S., 2010. Early Jurassic shale chemostratigraphy and U-Pb ages from the Neuquén Basin (Argentina): implications for the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters* 297, 633–645.

- McArthur, J.M., Janssen, N.M.M., Reboulet, S., Leng, M.J., Thirlwall, M.F., van de Schootbrugge, B., 2007. Palaeotemperatures, polar ice-volume, and isotope stratigraphy (Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $87\text{Sr}/86\text{Sr}$): The Early Cretaceous (Berriasian, Valanginian, Hauterivian). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 248, 391–430.
- McInerney, F.A., Wing, S.L., 2011. The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A perturbation of carbon cycle, climate and biosphere with implications for the future. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 489–516.
- Mehay, S., Keller, C.E., Bernasconi, S.M., Weissert, H., Erba, E., Bottini, C., Hochuli, P.A., 2009. A volcanic CO_2 pulse triggered the Cretaceous oceanic anoxic event 1a and a biocalcification crisis. *Geology* 37, 819–822.
- Melinte, M., Mutterlose, J., 2001. A Valanginian (Early Cretaceous) boreal nannoplankton excursion in sections from Romania. *Marine Micropaleontology* 43, 1–25.
- Menegatti, A. P., Weissert, H., Brown, R.S., Tyson, R.V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphy through the early Aptian “Livello Selli” of the Alpine Tethys. *Paleoceanography*, 13, 530–545, doi:10.1029/98PA01793.
- Morales, C., Schnyder, J., Spangenberg, J., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Adatte, T., and Föllmi, K.B., 2013. Berriasian and early Valanginian environmental change along a transect from the Jura Platform to the Vocontian Basin. *Sedimentology* 4, 36–63.
- Mort, H., Adatte, T., Föllmi, K., Keller, G., Steinmann, P., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007. Phosphorus and the roles of productivity and nutrient cycling during oceanic anoxic event 2. *Geology* 35, 483–486.
- Moullade, M., 1966. Etude stratigraphique et micropaléontologique du Crétacé inférieur de la “fosse vocontienne”. Doc. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon 15, 369 pp.
- Mutterlose, J., Brumsack, H., Flögel, S., Hay, W., Klein, C., Langrock, U., Lipinski, M., Ricken, W., Söding, E., Stein, R., Swientek, O., 2003. The Greenland-Norwegian Seaway: a key area for understanding Late Jurassic to Early Cretaceous paleoenvironments. *Paleoceanography* 18 2001PA000625.
- Nunn, E.V., Price, G.D., Gröcke, D.R., Baraboshkin, E.Y., Leng, M. J., Hart M.B., 2010. The Valanginian positive carbon isotope event in Arctic Russia: Evidence from terrestrial and marine isotope records and implications for global carbon cycling. *Cretaceous Research* 31, 577–592.
- Orians, K.J., Bruland, K.W., 1986. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth Planetary Sciences Letters* 78, 397–410.
- Petschick, R., 2000. MacDiff 4.2.5 manual Available at http://www.geologie.unifrankfurt.de/Staff/Homepages/Petschick/PDFs/MacDiff_Manual_E.pdf 2000.
- Price, G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice DURING the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* 48, 183–210.
- Price, G.D., Nunn, E.V., 2010. Valanginian isotope variation in glendonites and belemnites from Arctic Svalbard: transient glacial temperatures during the Cretaceous greenhouse. *Geology* 38, 251–254.
- Price, G.D., Ruffell, A.H., Jones, C.E., Kalin, R.M., Mutterlose, J., 2000. Isotopic evidence for temperature variation during the Early Cretaceous. *Journal of Geological Society of London* 157, 335–343.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18, 1029–1041.
- Rachold, V., Brumsack, H.J., 2001. Inorganic geochemistry of Albian sediments from the Lower Saxony Basin NW Germany: paleoenvironmental constraints and orbital cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 174, 121–143.
- Reboulet, S., 1996. L'évolution des ammonites du Valanginien–Hauterivien inférieur du bassin vocontien et de la plate-forme provençale (sud-est de la France) : relations avec la stratigraphie séquentielle et implications biostratigraphiques. PhD thesis. Documents du Centre des Sciences de la Terre de Lyon, 137 pp.
- Reboulet, S., Rawson, P.F., Moreno-Bedmar, J.A., (reporters), et al. (20 co-authors), 2011. Report on the 4th International Meeting of the IUGS Lower Cretaceous Ammonite Working Group, the “Kilian Group” (Dijon, France, 30th August 2010). *Cretaceous Research* 32, 786–793.
- Révész, K., Landwehr, J.M., 2002. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Commun. Mass Spec* 16, 2102–2114.
- Robert, C., Chamley, H., 1990. Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous–Tertiary passage. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 79, 205–219.
- Schlager, W., 1981. Mesozoic calciturbidites in DSDP hole 416A- petrographic recognition of a drowned carbonate platform. Initial Report of DSDP Project 50, 733–749.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences, *Geol. Mijnbouw*, 55, 179–184.
- Shackleton, N.J., Kennett, J.P., 1975. Palaeotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. Initial Reports Deep Sea Drilling Project, pp. 743–756.
- Singer, A., 1984. The palaeoclimatic interpretation of clay minerals in sediments – a review. *Earth Science Review* 21, 251–293.
- Smith, A.G., Smith, D.G., Funnell, B.M., 1994. Atlas of Mesozoic and Cenozoic Coastlines. Cambridge University Press, Cambridge.
- Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F., 2006. Orbital tuning of a Lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). *Paleoceanography* 21, PA4212.
- Stein, M., Föllmi, K.B., Westermann, S., Godet, A., Adatte, T., Matera, V., Fleitmann, D., Berner, Z., 2011. Progressive palaeoenvironmental change during the Late Barremian–Early Aptian as prelude to Oceanic Anoxic Event 1a: evidence from the Gorgo a Cerbara section (Umbria-Marche Basin, central Italy).

- Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 302, 396–406.
- Stein, M., Westermann, S., Adate, T., Matera, V., Fleitmann, D., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., 2012. Late Barremian–Early Aptian palaeoenvironmental change: The Cassis-La Bédoule section, southeast France. *Cretaceous Research* 37, 209–222.
- Suan, G., Pittet, B., Bour, I., Mattioli, E., Duarte, L.V., Mailliot, S., 2008. Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: consequence for its possible causes. *Earth Planetary Science Letters* 267, 666–679.
- Svensen, H., Planke, S., Mørth, J.-E., Jamveit, B., Myklebust, R., Eidem, T.R., Rey, S.S., 2004. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature* 429, 542–545.
- Thibault, N., Gardin, S., 2010. The calcareous nannofossil response to the end-Cretaceous warm event in the Tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 291, 239–252.
- Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Sci. Rev.* 49, 201–221.
- Tribouillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology* 232, 12–32.
- Van Cappellen, P., Ingall, E.D., 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: a model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. *Paleoceanography* 9, 677–692.
- Van de Schootbrugge, B., Föllmi, K., Bulot, L.G., Burns, S.J., 2000. Paleoclimatic changes during the early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 15–31.
- Van de Schootbrugge, B., Kuhn, O., Adate, T., Steinmann, P., Föllmi, K.B., 2003. Decoupling of P and C_{org}-burial following Early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian) platform drowning along the NW Tethyan margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 199, 315–331.
- Weaver, C.E., 1989. *Clays, Muds and Shales. Developments in Sedimentology*, 44. Elsevier, Amsterdam. 819 pp.
- Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in natural raw materials. Natural resources. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim, pp. 3–17.
- Weissert, H., 1989. C-isotope stratigraphy, a monitor of palaeoenvironmental change: a case study from the early Cretaceous. *Surveys in Geophysics* 10, 1–61.
- Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K. B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: a possible link? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 137, 189–203.
- Westermann, S., Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Fleitmann, D., Matera, V., Adate, T., Föllmi, K.B., 2013. Paleoenvironmental changes during the Valanginian: new insights from variations in phosphorus contents and bulk- and clay mineralogies in the western Tethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 392, 196–208.
- Westermann, S., Föllmi, K.B., Adate, T., Matera, V., Schnyder, J., Fleitmann, D., Fiet, N., Ploch, I., Duchamp-Alphonse, S., 2010. The Valanginian d¹³C excursion may not be an expression of a global anoxic event. *Earth Planetary Science Letters* 290, 118–131.
- Wilpshaar, M., Leereveld, H., Visscher, H., 1997. Early Cretaceous sedimentary and tectonic development of the Dauphinois Basin (SE France). *Cretaceous Research* 18, 457–468.

3. Environmental, sedimentological and diagenetic processes in the Vocontian Basin during the Valanginian : toward a better reconstruction of the palaeoclimatic changes at a regional scale

Guillaume Charbonnier¹, Stéphanie Duchamp-Alphonse¹, Christophe Colin¹, Thierry Adatte², Karl B. Föllmi², Silvia Gardin³, Jorge E. Spangenberg², Luc G. Bulot⁴

¹ UMR CNRS 8148 Interactions et Dynamique des Environnements de Surface, Université Paris Sud XI, Bâtiment 504, 91405 Orsay, France.

² Institut de Géologie et Paléontologie, Quartier UNIL-Dorigny Bâtiment Antropole, 1015 Lausanne, Switzerland.

³ UPMC Univ Paris 06, UMR 7207, CR2P, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France.

⁴ EA 4234- Géologie des Systèmes Carbonatés, Université de Provence Aix Marseille 1, Centre de Sédimentologie-Paléontologie, 3 place Victor Hugo, F-13331 Marseille, France.

Abstract :

A high-resolution mineralogical (clay mineralogy) and geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, major and trace elements) study was carried out in the hemipelagic marly interbeds of the La Charce/Arnayon section (Vocontian Basin, SE France). It is compared to the high-resolution mineralogical and geochemical study performed on the Orpierre and the Angles section. The La Charce/Arnayon–Orpierre–Angles transect draws a NE–SW transect in the Vocontian Basin, which is helpful to highlight the palaeoclimatic changes at regional scale. Particularly the diagenetic and sedimentological processes that might bias the palaeoclimatic signals are highlighted and discussed before any palaeoenvironmental interpretation (at a regional scale). Such a transect documents well an E–W dichotomy for the diagenetic and sedimentological processes. As previously observed for the Early Cretaceous, it appears that during the Valanginian, the clay mineral assemblages are affected by burial diagenesis processes in the eastern part of the basin. This is represented by the gradual decrease/increase of the average smectite/illite content (over the Valanginian) eastern ward. However, the short-term variations in the clay assemblages can not be explained by diagenetic processes. Thus relative variations in the mineralogical assemblage most likely reflect a primary signal driven by palaeoenvironmental changes. In the Northwestern part of the basin a turbiditic system, marked by high R0 I/S (>90%) and high SiO_2 contents (>50%) is documented at La Charce/Arnayon, during the Early–Late Valanginian transition. The platform destruction under active tectonic and highstand sea-level rise contribute to initiate turbulent flow currents. In the southeastern part of the basin (Angles section) it has previously been demonstrated that the distribution of the detrital material was mainly influenced by second sea-level changes during the Lower Valanginian. It appears that the mineralogical signals from La Charce/Arnayon and Orpierre are not affected by such eustatic variations. In conclusion it appears that the mineralogical and geochemical signals recorded throughout the NW–SE transect reflect changes in the detrital inputs and the weathering regime in the source areas (i.e. climate conditions) during: (i) the *Pertransiens* ammonite Zone at La Charce/Arnayon and Orpierre, (ii) the *Inostranewi–Verrucosum* ammonite Zones transition at Angles and Orpierre, and (iii) only at the regional scale from the top of the *Verrucosum* ammonite Zone to the *Callidiscus* ammonite Zone (Late Valanginian).

Keywords: Vocontian Basin, regional scale, turbidites, sea-level, climate

1. Introduction

During the Lower Cretaceous, the Southeastern France basin was represented by an epicontinental sea situated on the Northwestern margin of the Tethyan Ocean (Cotillon, 1984; Dercourt et al., 1993) (Fig. 1). This domain, located at a palaeolatitude of 25–30°N (Dercourt et al., 1993), was open to the east to the Ligurian Tethys (Masse, 1993; Wilpshaar et al., 1997) and sporadically connected to the boreal realm through the Polish corridor (Fig. 1B). It can be divided in three realms: (i) the platform domain (Provencal, Ardeche and Jura-Dauphinois platforms), (ii) the transitional domain, and (iii) the basinal domain (Vocontian Basin) (Fig. 1C). The latter was mainly characterized by hemipelagic deposits composed of marl-limestone couplets. Thus, sedimentation processes were mainly influenced by changes in the mode and intensity in weathering on the surrounded continents and in the biogenic carbonate production (Reboulet et al., 2003; Erba, 2004; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Gréselle et al., 2011; Kujau et al., 2012); and the geochemical and mineralogical signatures of the sedimentary archives have frequently been used to reconstruct the climatic conditions (e.g. Köbller et al., 2001; Herrle et al., 2003; Takashima et al., 2009; Gréselle et al., 2011).

However, during the Early Cretaceous, the rhythmic hemipelagic sedimentation can be interrupted by gravity flow deposits that can sometimes represent a significant of the sedimentary sequences (i.e. slump, turbidites) (Beaudoin, 1972; Ferry, 1976; Beaudoin et al., 1987; Ferry, 1988; Joseph et al., 1988). The palaeomorphology of the basin plays a major role in the sediment distribution in the basin. Particularly, the Ceüse canyon situated in the Northwestern part of the basin promoted several turbiditic systems through times (Beaudoin, 1972; Le Doeuff, 1977; Beaudoin et al., 1987). In parallel, during the Early Cretaceous the mineralogical signal of the marl-limestone couplets can reflect both environmental conditions and diagenetic transformations (Deconinck, 1987). Particularly the diagenetic overprint is mainly represented by burial diagenetical processes that increase in the eastern part of the basin in relation with the Alpine Orogeny (i.e. thermodynamic influences) and the tectonic overload (Deconinck and Chamley, 1983; Ferry et al., 1983; Deconinck and Debrabant, 1985). Thus, during the Early Cretaceous the Vocontian Basin is characterized by a dissymmetric sedimentation that is the consequence of local sedimentological and diagenetic processes. Therefore in order to reconstruct the climatic changes at a regional scale, it is crucial to constraint the influence of these sedimentological and diagenetic processes on the hemipelagic sedimentation, during the Valanginian.

The aim of this study is to test the reliability of the Valanginian hemipelagic sedimentary series in the Vocontian Basin, in order to reconstruct the palaeoclimatic changes at the regional scale. In detail (i) we evaluated the influence of the diagenetic and sedimentological processes on the hemipelagic sedimentation of the Vocontian Basin, to (ii) document when and where the Valanginian palaeoclimatic changes can be highlighted, and (iii) to propose a coherent palaeoclimatic model at a regional scale. This study is based on geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, major elements) and mineralogical (clay mineralogy) analyses from three sections distributed along a NW-SE transect through the Vocontian Basin: the La Charce/Arnayon section (new data from the Northwestern part of the Vocontian Basin), the Orpierre section (data from the central part of the basin: Charbonnier et al., in prep) and the Angles section (data from the Southeastern part of the basin: Duchamp-Alphonse et al., 2011). Robust lithologic (“Faisceau médian” and “Faisceau à Nicklesi”, Cotillon et al., 1980), biostratigraphic (ammonites, calcareous nannofossils, calpionellids) and chemiostratigraphic (carbon isotope stratigraphy) framework offer a good opportunity to establish precise correlations between these sections.

2. Structural, sedimentological and diagenetic settings

This paragraph aims to state the main structured sedimentological and diagenetic features that are recorded at low resolution in the Vocontian Basin during the Early Cretaceous. They might influence the sedimentary records observed at high resolution during the Valanginian.

2.1. Structural and sedimentological settings

Initiated during the Triassic, the Vocontian Basin is an intracratonic basin structured by an extensional tectonic regime and by NW-SE and WSW-ENE faults related to the opening of the Tethyan Ocean (e.g. Cotillon, 1985). This configuration generates high subsidence contrasts dividing the basin in canyons and submarine valleys that influenced the sedimentary deposits (Joseph et al., 1989) (Fig. 2A). The Upper Jurassic–Albian interval is punctuated by locally gravity flow deposits or local sedimentary perturbations (slump) due to downslope movements that interrupt the hemipelagic sedimentation (Goguel, 1938; Beaudoin et al., 1987; Ferry, 1988; Joseph et al., 1989). During the Valanginian a turbiditic sequence (25–100 m of thickness) was deposited in the Northwestern part of the Vocontian Basin, along the Ceüse canyon (Le Doeuff, 1977) (Fig. 2A). This sequence, extending

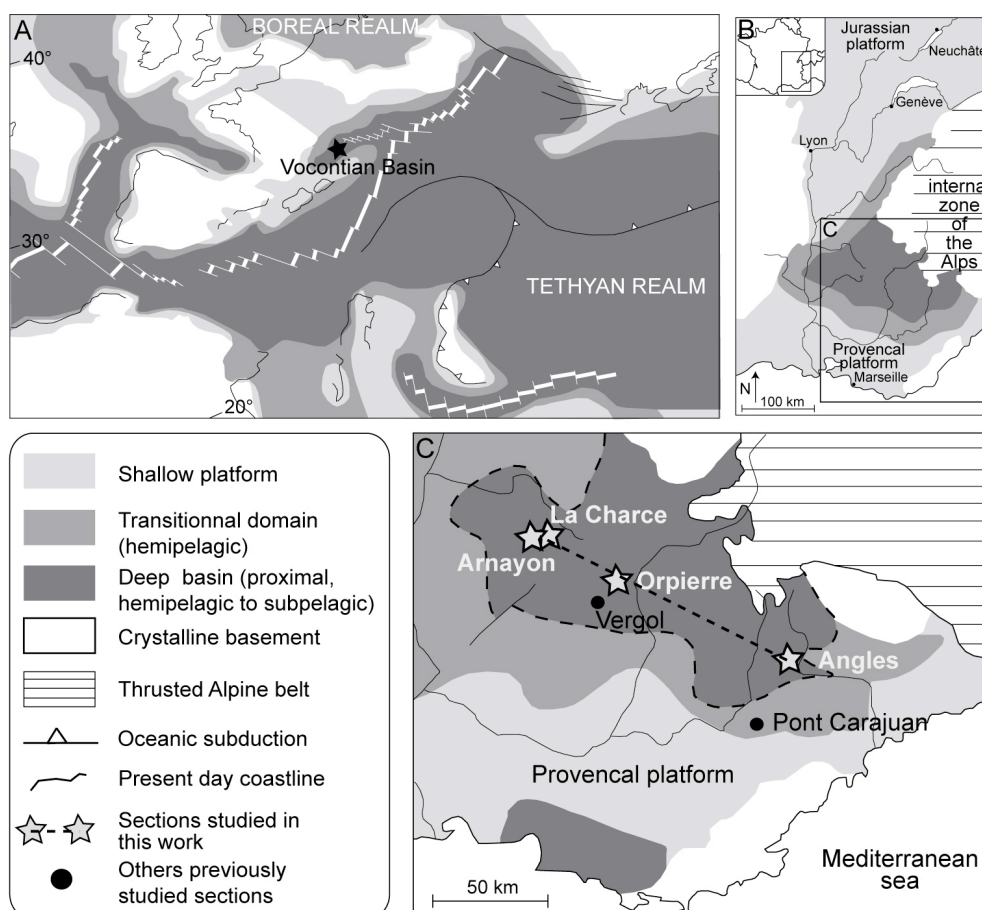


Fig. 1: Geographic and geologic settings of the studied sections in the Vocontian Basin, (A) Late Jurassic to Early Cretaceous paleogeographic map of the western Tethys (after [Dercourt et al., 2000](#)). (B) Geographic location of the Vocontian Basin (SE France) (after [Ferry, 1991](#)). (C) Location of the La Charce, Arnayon, Orpierre and Angles sections and the NW-SE transect studied in this work (after [Cotillon et al., 1980](#)).

between the Saint Benoit (STB) and the Ravin de l'Infernet (IN) sections, is composed of slumps and calcarenite decametric beds-marly interbeds alternations ([Le Doeuff, 1977](#)) (Fig. 2A). Calcarenite beds are characterized by variable size distribution, commonly showing inverse grading, with benthic foraminifera, shells debris or sponge spicules ([Le Doeuff, 1977](#)). Sedimentary facies is marked by an erosive base, parallel laminations, gutter casts, HCS figures and bioturbation patterns ([Le Doeuff, 1977](#)).

2.2. Diagenetic setting

In the Mesozoic series of the Vocontian Basin, the clay mineral diagenesis reflects the respective influence of lithology, burial diagenesis and tectonic overload ([Deconinck and Debrabant, 1985](#)). Clay mineral transformations are marked by the replacement of smectite into illite in the marly interbeds and into chlorite in the calcareous beds ([Deconinck and Debrabant, 1985](#); [Chamley, 1989](#)). During the Early Cretaceous previous studies based on mineralogical and geochemical data document a steady increase of the intensity of the burial diagenetic overprint eastward, in relation to the

Alpine orogeny and the tectonic overload in the Eastern part of the Arcalod fault (Bauges) (e.g. [Deconinck and Chamley, 1983](#); [Ferry et al., 1983](#); [Levert and Ferry, 1987, 1988](#)) (Fig. 2B). Such a diagenetic overprint is well expressed at Chavailles located in the most Eastern part of the basin, (Lower Cretaceous successions: >700 m) as smectite totally disappeared from the marl-limestone alternations ([Deconinck and Debrabant, 1985](#)) (Fig. 2B).

3. Material and methods

3.1. Material

This work focuses on the sections of La Charce/Arnayon, Orpierre and Angles that were situated in the hemipelagic environment of the Vocontian Basin (Fig. 1). In complement to the mineralogical and geochemical data previously obtained at Orpierre and Angles ([Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011](#); [Charbonnier et al., 2013, in prep](#)), this work provides new 85 mineralogical (clay fraction) and 42 geochemical data from the bulk-rock marly interbeds of La Charce/Arnayon section.

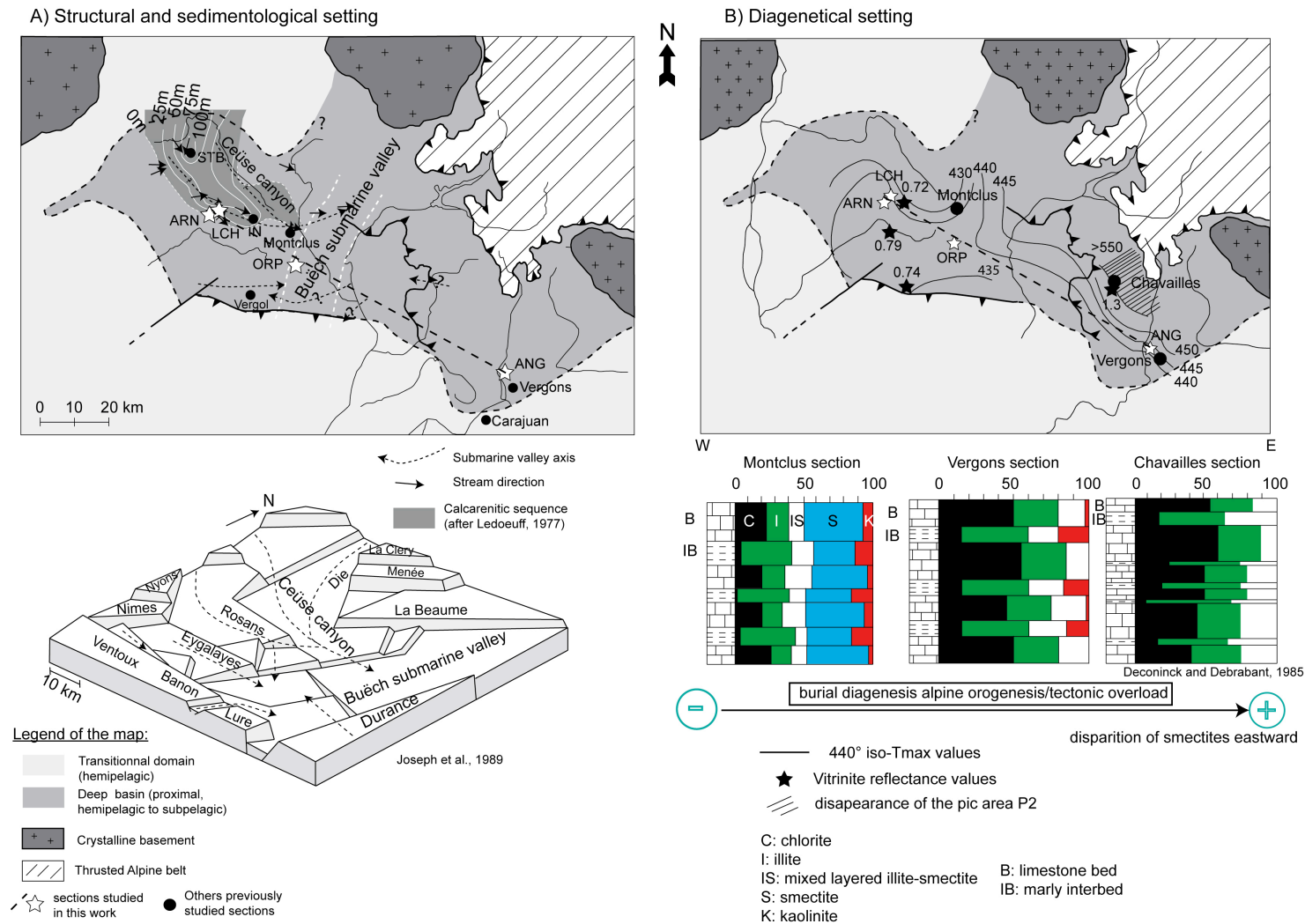


Fig. 2: **A)** Structural and sedimentological settings of the Vocontian Basin (palaeogeographic map after [Cotillon et al., 1980](#)). Distribution of the turbiditic system, submarine valley axis and stream direction has been reported after [Le Doeuff \(1977\)](#). Organization of the basin is illustrated by a schematic bloc-diagram of the Vocontian Basin during the Lower Cretaceous (after [Joseph et al., 1989](#)). **B)** Diagenetic setting of the Vocontian Basin (palaeogeographic map after [Cotillon et al., 1980](#)). Distribution of the iso-T_{max} values, vitritine reflectance values and disappearance of the pic area P2 have been reported after [Levert \(1991\)](#). The clay mineralogy of the Montclus, Vergons and Chavailles sections are from [Deconinck and Debrabant \(1985\)](#). IN: Ravin de l'Infernet section and STB: Saint Benoit section.

3.2. NW-SE transect

3.2.1. The La Charce/Arnayon composite section

The La Charce and Arnayon sections were located in the Northwestern part of the Vocontian Basin, in the region of the “Drôme” (SE France) (Fig. 1C). At Arnayon, the Lower Valanginian is marked by an observational gap and the earliest Upper Valanginian at the base of the section is occasionally interrupted by a few slumps. However, over the Upper Valanginian the sedimentary deposits are marked by a thick 90 m continuous succession of hemipelagic marl-limestone alternations (Fig. 3). The high occurrence of ammonoids fauna allows to provide a robust age model (Fig. 3). To cover the Lower Valanginian, the “La Charce section” has been selected (Fig. 1C). It is situated at about 7.5 km from the Arnayon, and is defined as a reference section, which lithological and biostratigraphical frameworks are well defined (e.g. Moullade, 1966; Bulot et al., 1992; Bulot and Thieuloy, 1994; Reboulet, 1996; Reboulet and Atrops, 1999). In order to obtain a complete lithological succession, these two sections were combined into a composite section (Fig. 3). These sections are well correlated using (i) detailed

Upper Valanginian ammonite biozonation (*K. pronecostatum* and *V. peregrinus* ammonite Subzones sensus Bulot and Thieuloy, 1994), and (ii) regional lithostratigraphic markers (“Faisceau à *Pronecostatum*”, “Faisceau médian” and “Faisceau à *Nicklesi*”, Cotillon et al., 1980) (Fig. 3). The lithology and the compiled biostratigraphy of the composite section are provided in Fig. 3. The composite section is characterized by a 195 m thick succession of hemipelagic marl-limestone alternations. The interval ranging from the *Boissieri*–*Inostranewi* ammonite Zones (Upper Berriasian–Lower Valanginian) is marked by regular marl-limestone alternations that are interrupted by a slump in the *Pertransiens* ammonite Zone. The *Boissieri*–*Inostranewi* ammonite Zones (Lower–Upper Valanginian boundary interval) is characterized by marly-calcareenitic alternations (decametric beds and interbeds) called the “zone jaune” by Le Doeuff (1977), and interpreted as the Valanginian turbiditic sequence (see paragraph 2.1). At la Charce this sequence is represented on a 45 m of thick. A progressive change in the lithology is observed in the earliest part of the *Verrucosum* ammonite Zone (earliest Upper Valanginian). It is represented by a more marly interval marked by centimetres beds.

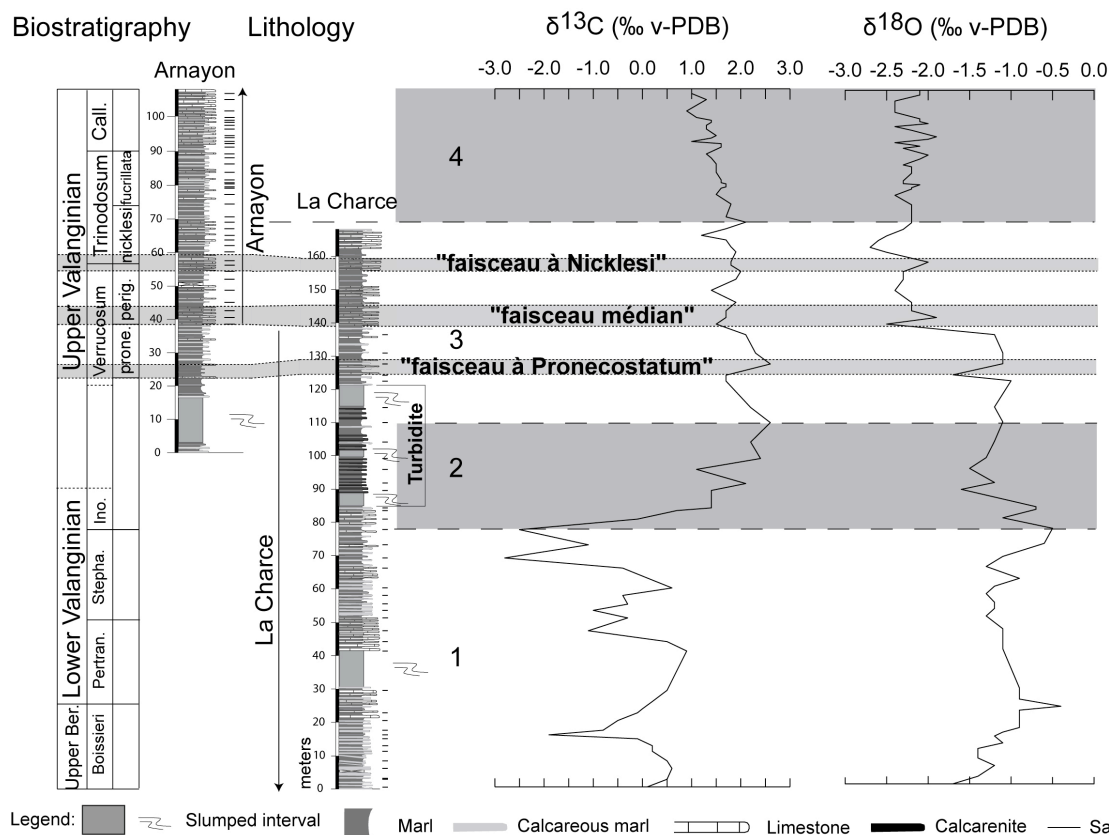


Fig. 3: Biostratigraphic and lithological data of the Upper Berriasian–Upper Valanginian of the La Charce/Arnayon composite section (SE France). This section is characterized by hemipelagic marl-limestone couplets plotted with the ammonite biostratigraphy (biozonation from Bulot and Thieuloy, 1994), and bulk rock carbon and oxygen isotope profiles. Periods 1 to 4 are obtained according to the geochemical signal (see text for details). Upper Ber. =Upper Berriasian; Pertran. =Pertransiens; Stepha. = Stephanophorus; Ino. =Inostranewi; prone. =pronecostatum; perig. =peregrinus; Call. =Callidiscus.

In the *Pronecostatum*–*Peregrinus* ammonite Subzones (Upper Valanginian), the “Faisceau à *Pronecostatum*”, the “Faisceau Médian” and the “Faisceau à *Nicklesi*” (Cotillon et al., 1980) are well recognized. The *Callidiscus* ammonite Zone (top of the section, Upper Valanginian) is characterized again by regular marl–limestone alternations. In the La Charce/Arnayon composite section a total of 85 samples have been sampled on the marly interbeds, for the mineralogical (clay mineralogy) and the carbon and oxygen stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) analyses (Fig. 3). In addition 42 samples have been selected for major element analyses. In the turbiditic sequence, these analyses have only focused on the marly interbeds.

3.2.2. The Orpierre section

The Orpierre section was located in the central part of the Vocontian Basin (region of the “Hautes-Alpes” SE France) (Fig. 1C). The outcropping section is characterised by a 250 m thick continuous succession of hemipelagic marl–limestone alternations (Fig. 4). In the NK2B–NK3A Subzones the lithology is characterized by regular marl–limestone alternations. In the NK3A–NK3B Subzones transition (Lower–Upper Valanginian transition), the lithology is marked by a progressive change to a more marly interval. Similar to La Charce/Arnayon, the “Faisceau à *Pronecostatum*”, the “Faisceau Médian” and the “Faisceau à *Nicklesi*” (Cotillon et al., 1980) are well recognized in the NK3B Subzone. In the NC4A Subzone (Upper Valanginian), the top of the section is marked again by regular marl–limestone alternations. The Orpierre section is well dated by calcareous nannofossils, calpionellids, foraminifera biostratigraphy and C-isotope stratigraphy (Moullade, 1966; Thierstein, 1973; Charbonnier et al., 2013). High-resolution mineralogical (clay mineralogy) and geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, major element) data were previously performed on the bulk marly interbeds (Charbonnier et al., 2013, in prep).

3.2.3. The Angles section

The Angles section was situated in the Southeastern part of the Vocontian Basin (region of the “Hautes-Alpes”, SE France) (Fig. 1C). The lithology consists of well continuous hemipelagic marl–limestone alternations (Fig. 4). The Early Valanginian is marked by dominantly calcareous beds during the *Boissieri*–*Stephanophorus* ammonite Zones. Up section, the lithology is characterized by a progressive change to more marly interval in the *Inostranewi*–*Verrucosum* ammonite Zones transition. As Orpierre or La Charce/Arnayon, the well-known “Faisceau à *Pronecostatum*”, the “Faisceau Médian” and the “Faisceau à *Nicklesi*” are recognized (Cotillon et al., 1980). Finally the

Trinodosum–*Callidiscus* ammonite Zones are marked by regular marl–limestone alternations. The temporal framework is given by ammonoids, calcareous nannofossils and calpionellids biostratigraphy (e.g. Cotillon, 1971; Allemann and Remane, 1979; Busnardo et al., 1979; Manivit, 1979; Bulot and Thieuloy, 1994; Reboulet, 1996) and C-isotope stratigraphy (Duchamp-Alphonse et al., 2007). A high-resolution mineralogical (clay mineralogy) and geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, major element) analyses were previously performed on the bulk marly interbeds (Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011).

As shown in Fig. 4, the La Charce/Arnayon–Orpierre–Angles sections depict NW–SE transect in the Vocontian Basin that might well represent environmental and diagenetic processes at a regional scale.

3.2. Methods

3.2.1. Carbon and oxygen stable isotopes

Carbon and oxygen isotope analyses were performed on aliquots of 85 powdered bulk rock samples in the stable isotope laboratory of the Institute of Earth Sciences of the University of Lausanne (ISTE-UNIL), using a Thermo Fisher Scientific (Bremen, Germany) Gas Bench II carbonate preparation device connected to a Delta Plus XL isotope ratio mass spectrometer (Révész and Landwehr, 2002). The CO_2 extraction was done at 70°C. The stable carbon and oxygen isotope ratios were reported in the delta (δ) notation as the per mil (‰) deviation relative to the Vienna Pee Dee belemnite standard (VPDB). Analytical uncertainty (2 σ), monitored by replicate analyses of the international calcite standard NBS-19 and the laboratory standard Carrara Marble was not greater than $\pm 0.05\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$.

3.2.2. Major and trace elements

The major elements were performed on 42 powdered bulk rock samples by the method of X ray fluorescence (XRF) at the ISTE-UNIL. For X ray fluorescence analysis (Phillips Panalytical PW 2400) 1.2121 g (± 0.0002) of sample, previously undergone a loss on ignition, were mixed with 6 g (± 0.0002) of lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and fused to glass-beads. The major elements were expressed as weight percent oxides. Analytical precision was 0.5 % for SiO_2 ; 0.05 % for TiO_2 ; 0.2 % for Al_2O_3 ; 0.15 % for CaO and 0.02 % for K_2O .

A total of ten samples, which corresponds to the $< 2\text{ }\mu\text{m}$ clay fraction of the marly interbeds that frame the turbiditic system, have been selected for trace element determinations. Analyses were performed at the CNRS “Service d’analyse des roches et des minéraux (SARM)” at Nancy using

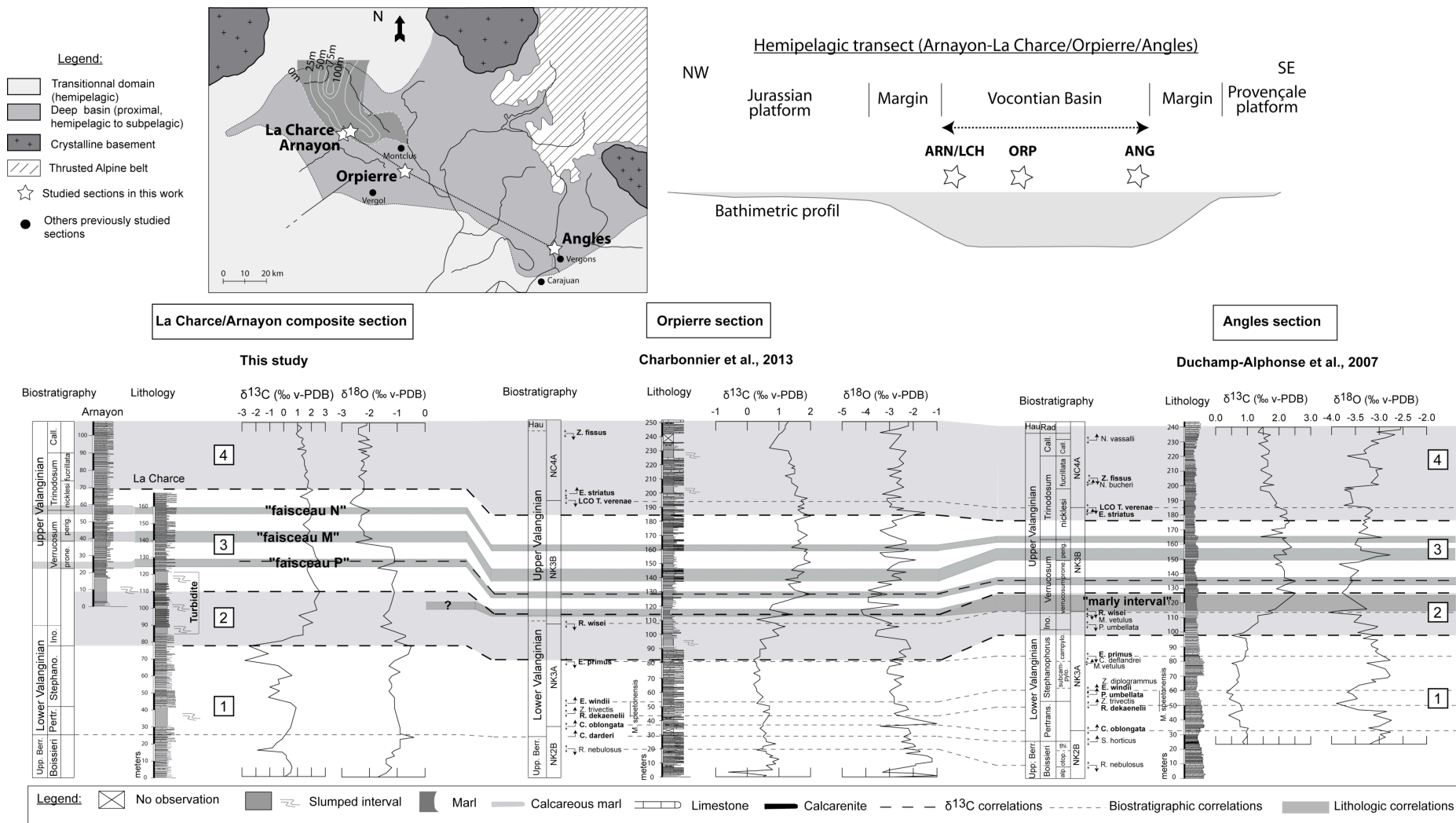


Fig. 4: Hemipelagic transect in the Vocontian Basin (Arnayon/La Charge-Orpierre-Angles). Location of the sections studied in this work (palaeogeographic map after [Cotillon et al., 1980](#)). The biostratigraphy, lithology and the $\delta^{13}\text{C}$ and the $\delta^{18}\text{O}$ signals of this study (La Charge/Arnayon composite section), is correlated with the lithology, biostratigraphy, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signals of the Orpierre section ([Charbonnier et al., 2013](#)) and the lithology (after [Bulot and Thieuloy, 1994](#)), biostratigraphy ([Bulot and Thieuloy, 1994](#); [Duchamp-Alphonse et al., 2007](#)), $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signals ([Duchamp-Alphonse et al., 2007](#)) of the Angles section. Periods 1 to 4 are obtained according to the geochemical signal (see text for details). Lithostratigraphic correlations are based on regional lithostratigraphic markers (FP: "Faisceau à *Pronecostatum*", FM: "Faisceau médian" and FN: "Faisceau à *Nicklesi*", [Cotillon et al., 1980](#)) Upper Berr. =Upper Berriasian; Haut. =Hauterivian; Pertran. =Pertransiens; Stepha. = Stephanophorus; Ino. =Inostransewi; prone. =pronecostatum; perig. =peregrinus; Call. =Callidiscus; Rad. = Radiatus.

alkalin fusion. Analyses were done by flow injection ICP-MS and by on-line low pressure liquid chromatography (LC)-ICP-MS for samples containing low REE, U and Th concentrations (Carignan et al., 2001).

3.2.3. Clay mineralogy

For clay mineralogy analyses, samples were prepared at the IDES Laboratory (« Interaction et Dynamique des Environnements de Surface ») of the University of Paris Sud XI. A total of 85 samples were treated with diluted acetic acid (CH_3COOH) and hydrogen peroxide (H_2O_2) to remove carbonate and organic matter. Clay defloculation was done by successive washing in distilled water. The $<2\ \mu\text{m}$ clay fraction was then separated from the bulk samples by settling according to the Stoke's law (Galehouse, 1971). Oriented slides were prepared from the concentrated clay suspensions after a drying phase at ambient temperature. Three X-ray diagrams were measured using a PANalytical Diffractometer: one after air drying, one after ethylene glycol solvation for 24h and one after heating at 490°C for 2h. Clay minerals were identified based on the position of the (001) series of basal reflections on the curve with the MacDiff software (Petschick, 2000) using the main X-ray diffraction peaks of each minerals (Mixed-layersillite-smectite: $12\text{--}17\ \text{\AA}$; illite: $10\ \text{\AA}$ and Kaolinite/Chlorite: $7\ \text{\AA}$). Relative proportions of Kaolinite and Chlorite were determined from the ratio of $3.57/3.54\ \text{\AA}$ peak areas. Analytical uncertainties are estimated to be 5 %.

4. Results

We present in this part the new geochemical and mineralogical results carried at La Charce/Arnayon. The geochemical and mineralogical data recorded at Orpierre and Angles were previously presented (Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011; Charbonnier et al., 2013, in prep).

4.1. Isotope stratigraphy

The carbon and oxygen isotope signal from the La Charce/Arnayon composite section are reported in Fig. 3.

The $\delta^{13}\text{C}$ values vary between -2.8 and 2.6‰ (Fig. 3). Four units can be distinguished in the carbon isotope profile (numbered 1 to 4 in Fig. 3). At the base of the section the *Boissieri–Stephanophorus* ammonite Zones interval (Unit 1) is characterized by scattered $\delta^{13}\text{C}$ data. However, they are represented by the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values (-2.5 to 0.9‰). The *Inostranewi–Verrucosum* ammonite Zone transition (Unit 2) corresponds to the positive excursion in a strict sense, reaching a maximum of 2.6‰ . The

Verrucosum–Trinodosum ammonite Zones (Unit 3) is marked by an interval of relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values (between 2.6 and 1.5‰). It is followed in the *Trinodosum–Callidiscus* ammonite Zones (Unit 4) by a progressive decrease in $\delta^{13}\text{C}$ values from 2.1 to 0.9‰ . Such isotopic curve can easily be correlated with the $\delta^{13}\text{C}$ curves obtained at Orpierre and Angles as they depict similar patterns (4 units) (Fig. 4).

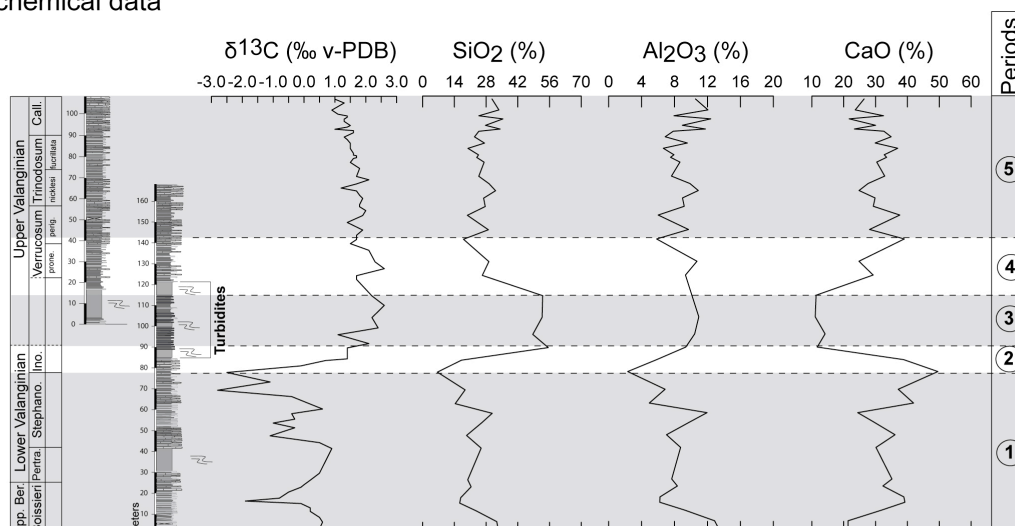
The $\delta^{18}\text{O}$ values vary between -2.7 to -0.4‰ (Fig. 3). Particularly, in the *Boissieri* ammonite Zone the $\delta^{18}\text{O}$ values increase from -1.7 to -0.5‰ . From the *Pertransiens* to the base of the *Stephanophorus* ammonite Zones the $\delta^{18}\text{O}$ signal shows relatively stable values ($\sim -1.2\text{‰}$), which are followed by increased values (from -1.4 to -0.5‰) in the upper part of the *Stephanophorus* ammonite Zone. In the *Inostranewi* ammonite Zone (including a part of the positive $\delta^{13}\text{C}$ shift) the values decrease from -0.5 to -1.7‰ . The $\delta^{18}\text{O}$ profile is marked by a decreasing trend (from -1.1 to -2.5‰) in the *Verrucosum* ammonite Zone. From the top of the *Verrucosum* Zone to the *Callidiscus* Zone the $\delta^{18}\text{O}$ signal displays relatively stable values (from -2.5 and -2‰).

4.2. Geochemical data: major elements

The fluctuations of Al_2O_3 , SiO_2 and CaO are plotted with the lithology, biostratigraphy and the carbon isotope signal in Fig. 5. Major elements as TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O and K_2O are in low proportions ($<2\%$) and will not be presented further. The Al_2O_3 and SiO_2 curves are clearly correlated and mirror the CaO curve. According to their distributions five successive periods can be identified along the section (1 to 5 in Fig. 5).

In the *Boissieri–Stephanophorus* ammonite Zones (Upper Berriasian–Lower Valanginian, period 1), decreased Al_2O_3 (from 13.6 to 2.3%) and SiO_2 (from 33.6 to 6.5) trends are recorded whereas CaO contents increase (from 21.3 to 49.6%). In the *Inostranewi* ammonite Zone (period 2, including the first part of the positive carbon isotope excursion) the CaO content drops off to 11.7% whereas the Al_2O_3 and SiO_2 contents increase to 9.4 and 55.4% respectively. In the *Verrucosum* ammonite Zone (turbiditic sequence, period 3), the Al_2O_3 and SiO_2 contents show their highest contents (average of 10 and 52% respectively) whereas the CaO contents are the lowest (average of 11%). In the *Pronocostatum* ammonite Subzone (period 4) the geochemical signature shows abrupt changes with a sharp decrease in the SiO_2 (from 53 to 18%) and Al_2O_3 (from 10.1 to 5.8%) contents that coincides with an increase of CaO contents (from 11.3 to 39%). From the top of the *Verrucosum* Zone to the *Callidiscus* Zone the CaO , SiO_2 and Al_2O_3 contents display stable variable proportions ($19.7\text{--}34\%$, $6\text{--}12\%$ and $23.6\text{--}34.7\%$ respectively).

A) Geochemical data



B) Mineralogical data

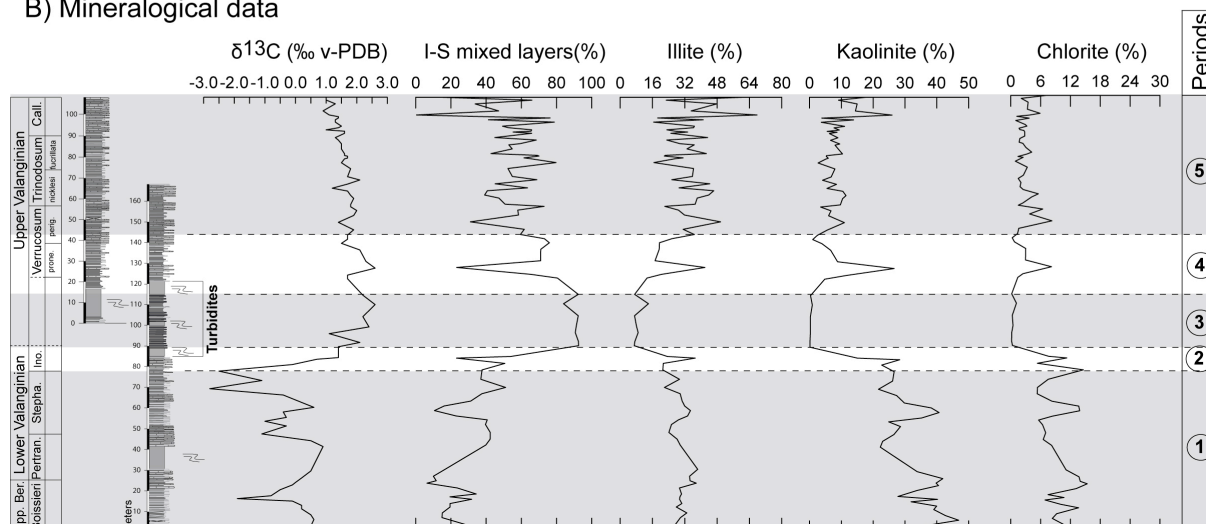


Fig. 5: A) The geochemical data (major elements, SiO_2 , Al_2O_3 and CaO , %) of the La Charce/Arnayon composite section are plotted against the lithological column, biostratigraphy and the carbon isotope signal. These data were carried out on the marly interbeds. See Fig. 2 for the abbreviations. Intervals 1 to 5 are based on the vertical distribution of the major element contents (see text for details). B) Mineralogical data (clay mineralogy, %) of the La Charce/Arnayon composite section are plotted against the lithological column, biostratigraphy and the carbon isotope signal. These data were carried out on the marly interbeds. Intervals 1 to 5 are based on the vertical distribution of the clay minerals (see text for details).

4.3. Clay mineralogical data

In the silicoclastic fraction $<2 \mu\text{m}$, kaolinite, illite, illite-smectite mixed layers (R0 I/S), and chlorite were identified (Fig. 5). Similarly to the geochemical signal, five periods have been recognized along the composite section (named 1 to 5 in Fig. 5).

In the *Boissieri–Stephanophorus* Zones (period 1), the mineralogical signal is marked by a significant long-term decreasing trend of kaolinite (from 46.9 to 22.7%), whereas the R0 I/S content tend to increase (from 14.9 to 50.6%). The illite and chlorite contents are marked by slightly variable proportions (27–38.4% and 6.9–13.7% respectively). In the *Inostranewi* Zone (period 2), the proportions of R0 I/S drastically increase to achieve maximum values of

92.5%. At the opposite the illite contents significantly decreases (from 37.2 to 7%) whereas kaolinite and chlorite tend to disappear. In the turbiditic sequence (period 3) the clay assemblage is largely dominated by R0 I/S (ranging from 84 to 92.5%) with an average of 90.8%. The kaolinite and chlorite contents are remarkably low (1% and 0.3% respectively). In the *Pronecostatum* ammonite Subzone (period 4) the clay mineralogical signal is scattered. However, at the base of the Subzone the proportions of R0 I/S drastically decrease (up to 20%) whereas the kaolinite and chlorite contents tend to increase (up to 35, 23 and 6% respectively). At the opposite, R0 I/S contents are marked by increasing values in the top of the Subzone whereas kaolinite and chlorite proportions decrease to 5 and 2% respectively. In this interval the illite content increases in two steps (from

4 to 32% and from 8 to 35% respectively). From the top of the *Verrucosum* Zone to the *Callidiscus* Zone (period 5) various amounts of kaolinite (3.5–25.9%), illite (16.7–61.5%), R0 I/S (39.1–79.7%) and chlorite (1–5.9%) are observed.

5. Discussion

5.1. Diagenetic overprint

5.1.1. Clay mineralogy

In the Vocontian Basin, the impact of the diagenesis overprint depends on the lithology, the degree of sedimentary burial and the tectonic history (Deconinck, 1984; Deconinck and Debrabant, 1985) (see paragraph 2). Deconinck and Debrabant (1985) show that the burial diagenesis was responsible for the transformations of smectite into illite in the marly interbeds and into chlorite in the calcareous beds. Previous studies highlight for the Mesozoic series of the Vocontian Basin, an increasing diagenetic intensity eastward due to the Alpine orogeny associated to the tectonic history (Deconinck and Chamley, 1983; Ferry et al., 1983). In the herein study, clay mineral distribution from La Charce/Arnayon, Orpierre, Montclus, Sisteron, Angles, Vergons and Daluis (Deconinck and Debrabant, 1985; Deconinck et al., 1985; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Charbonnier et al., in prep; This study), are presented over the Valanginian (Fig. 6). However, clay mineralogy data were prepared following variable procedure and measured using different instrumental diffractometer with variable parameters (e.g. filter, detector, radiations). Moreover relative proportions of clay minerals were determined by semi-quantitative measurements. Such analytical conditions could induce variations in the assessment of the clay assemblage contents. Thus, to easily described the impact of burial diagenesis at a regional scale, during the Valanginian, the average relative proportion of each clay minerals have been calculated for each section (Fig. 6).

Average smectite and illite contents in the marly interbeds show significantly variations between the Northwestern and the Eastern part of the basin (Fig. 6). At La Charce/Arnayon in the Northwestern part and at Orpierre, Montclus and Sisteron sections in the central part of the basin, clay assemblages are dominated by R0 I/S mixed layers (48 and 49% respectively), with large amounts of smectites (>60%). The average of the R0 I/S contents gradually decrease, eastward, evolving from, 60 and 50% in the central part of the basin (at Montclus and Sisteron respectively), to 30 and 8% in the Southeastern part of the basin (at Vergons and Angles respectively), to finally disappear in R1 I/S layers in the most Eastern part of the basin (at Daluis) (Deconinck and Debrabant, 1985) (Fig. 6). In parallel the average

illite contents significantly increase eastward, evolving from 30% at La Charce/Arnayon to 24 and 33% at Montclus and Orpierre respectively, to 38 and 50% at Vergons and Angles respectively, and finally to 52% at Daluis (Fig. 6).

Preservation of high R0 I/S with large amounts of smectite in the Northwestern and central part of the basin indicate a low burial diagenetic overprint. In the Southeastern part of the basin, the partial replacement of smectite into illite indicates a medium diagenetic overprint. Finally, in the Eastern part of the basin, the absence of smectite and the large amount of illite and R1 layers highlight a strong diagenetic impact on the sedimentary successions. These variations in the clay mineral records, reflect the increased intensity of the burial diagenetic overprint (i.e. illitization) eastward during the Valanginian, as suggested for the Early Cretaceous series (Deconinck and Chamley, 1983; Deconinck and Debrabant, 1985; Levert and Ferry, 1987; 1988). These results are coherent with the T_{\max} values that never exceed 440°C in the Northwestern and the central parts of the basin, thus depicting a low degree of thermal diagenesis (light grey area on the Fig. 6) (Ferry et al., 1983). In the Southeastern part of the basin the T_{\max} values reach 445°C, thus highlighting low to medium diagenetic overprints (grey area on the Fig. 6), at last in the most Eastern part of the Vocontian Basin, the high T_{\max} values higher than >550°C, indicate high degree of thermal diagenesis (dark grey area on the Fig. 6) (Ferry et al., 1983).

Thus, during the Valanginian the global average regional zonation of clay mineral in the marly interbeds is related to diagenetic modifications with the depth of burial. In conclusion the absolute proportions of clay mineral may have been the consequence of quite burial diagenetic overprint and can not be used as a palaeoenvironmental proxy. However, the preservation of high contents of smectites, as at Angles in the *Stephanophorus* and *Furcillata* Zones (Fig. 6), indicate low to medium diagenetic overprint, and the mineral assemblages can be interpreted as a primary signature. Most particularly, the high-resolution short-term variations obtained herein on the clay assemblages, and the lack of continuous vertical trend can not be inferred to diagenetic processes (Duchamp-Alphonse et al., 2011). In such case, the mineralogical assemblages most likely reflect a palaeoenvironmental signal.

5.1.2. Oxygen isotopes

Bulk rock oxygen isotope signals are very sensitive to diagenetic processes. The $\delta^{18}\text{O}$ variations recorded at La Charce, ranging from -1.5 to -0.5‰, displays systematically 1‰ higher than the $\delta^{18}\text{O}$ variations recorded at Arnayon (ranging from -2.5 to -2‰) (Fig. 3). Similar higher values between -1.5 and -0.5 are recorded in the Upper Valanginian series of the La Charce section (Hennig et al., 1999). Moreover it

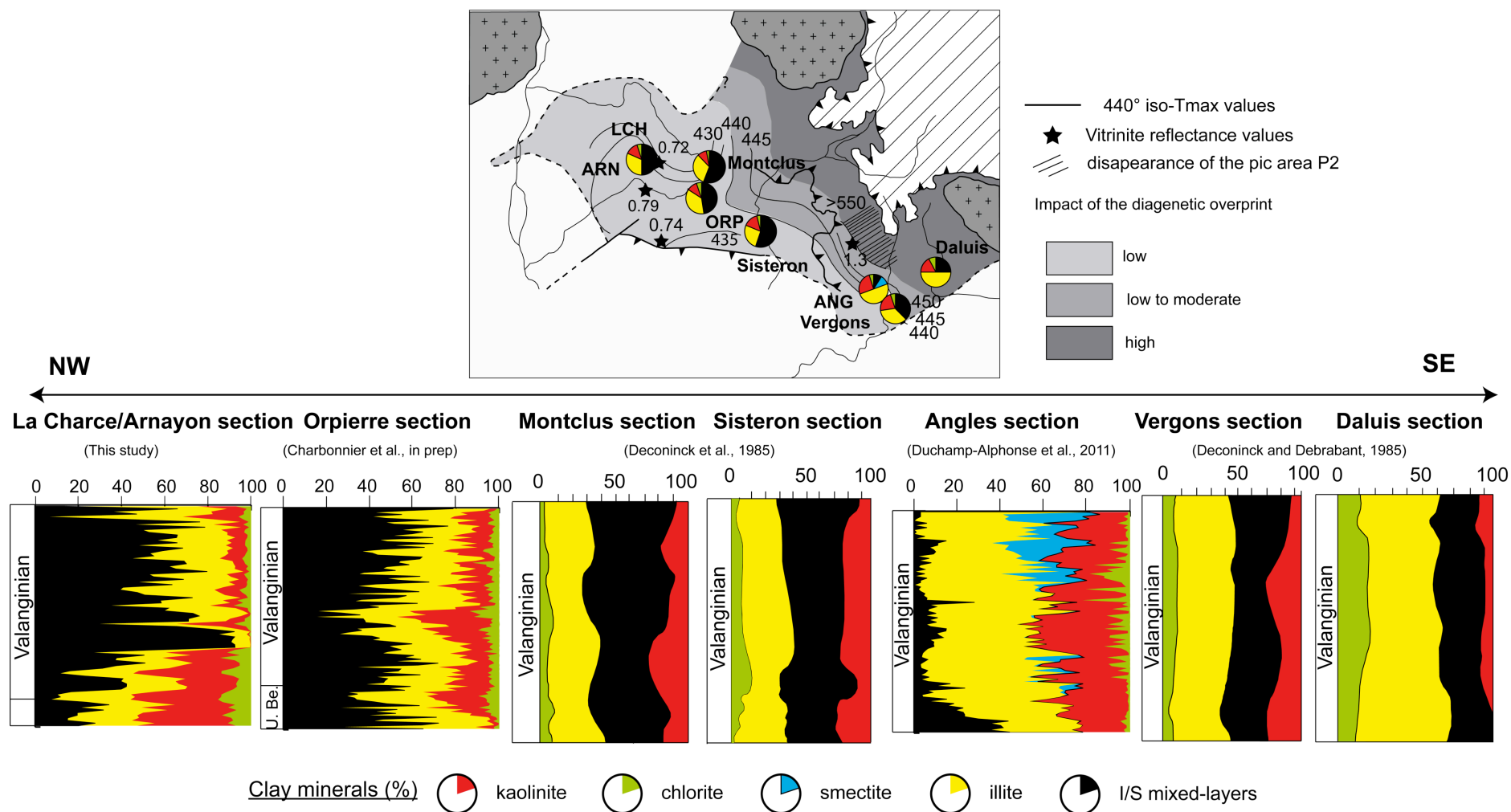


Fig. 6: Average contents of clay minerals in La Charce/Arnayon (This study), Orpierre (Charbonnier et al., in prep), Montclus, Sisteron (Deconinck et al., 1985), Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2011), Vergons and Daluis (Deconinck and Debrabant, 1985) sections. Distribution of the iso-T_{max} values, vitrinite reflectance values and disappearance of the pic area P2 have been reported after Levert (1991).

appears that the $\delta^{18}\text{O}$ signal recorded at La Charce/Arnayon draw different long-term trend than the $\delta^{18}\text{O}$ signal of the Orpierre and Angles sections. Thus, the variations in the $\delta^{18}\text{O}$ data between these two sections (La Charce and Arnayon), yet situated at a few kilometres (around 7 km), may be interpreted as the expression of local diagenetic processes. Particularly, partial dissolution and/or reprecipitation effects have probably played a major role on the $\delta^{18}\text{O}$ signal (e.g. [Friedman and O'Neil, 1977](#)). Such results have been point out by [Duchamp-Alphonse et al. \(2007\)](#) that suggest the possibility of important temperature dependent isotopic fractionation during diagenetic processes.

5.2. Sedimentological processes

5.2.1. La Charce/Arnayon: turbiditic system in the Northwestern part of the basin at the Lower–Upper Valanginian transition

In the Vocontian Basin, the Upper Jurassic–Albian interval is punctuated by complex reworked sedimentary deposits (e.g. turbidites, slump, cast) (e.g. [Beaudoin, 1972](#); [Ferry, 1976](#); [Beaudoin et al., 1987](#); [Ferry, 1988](#); [Joseph et al., 1988](#)). Particularly, during the Valanginian a turbiditic system is recorded in the Northwestern part of the Vocontian Basin. At La Charce/Arnayon this system is recorded in the *Inostranewi–Verrucosum* ammonite Zone transition (Fig. 3). It is characterized by slumps deposits, calcarenites beds and marly interbeds (see paragraph 2) (Fig. 2).

5.2.1.1. The turbiditic system: mineralogical and geochemical signatures

In the Vocontian Basin, at Orpierre and Angles the geochemical signature (Al_2O_3 -CaO-SiO₂ ternary diagrams) of the hemipelagic marly interbeds, depicts an homogeneous mixture between the terrigenous detrital matter and the biogenic carbonate end members ([Duchamp-Alphonse et al., 2007](#); [Charbonnier et al., in prep](#)) (Fig. 7). This signature represents the hemipelagic sedimentation processes in the Vocontian Basin, mainly influenced by changes in the mode and intensity in weathering on these emergent areas and by the biogenic carbonate production ([Reboulet et al., 2003](#); [Erba, 2004](#); [Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011](#); [Gréselle et al., 2011](#)). However, at La Charce/Arnayon, contrary to the “usual” hemipelagic marly interbeds signature a clear change in major element composition is apparent for the turbiditic system that is recorded at the Lower–Upper Valanginian transition (*Inostranewi–Verrucosum* ammonite Zones) (Fig. 7). This interval is clearly enriched in silicoclastic material (SiO₂ contents of >50%) relative to the carbonate fraction (CaO contents of <15%) (Fig. 7).

Similar changes are recorded in the mineralogical signature. At Orpierre and Angles the clay mineral fraction is dominated by kaolinite (>30%) with minor contents of R0 I/S (<10%), whereas at La Charce/Arnayon the mineralogical signal of the turbiditic system is rich in R0 I/S (>90%) with minor illite (<10%) and rareness kaolinite (~1%). These results suggest that the sedimentary source of the turbiditic system is strongly different than the hemipelagic marly interbeds.

In order to possibly highlight the origin of the material sampled in between the calcarenite beds, a Rare Earth Element (REE) analyses were carried at La Charce/Arnayon in the <2 μm fraction. The results obtained herein, are compared to the REE patterns obtained at Angles (marly interbeds of detrital origin) and at Vergol (bentonite layer of volcanic origin, identified in the *Campylotoxus ammonite* Zone) ([Fesneau et al., 2009](#)) (Fig. 8C-D). At La Charce/Arnayon, the flat shale-normalized REE pattern (i.e. typical of shales; Fig. 8C) is marked by a slight enrichment in Light Rare Earth Element (LREE) and in europium, which is the exact same pattern as for the REE pattern obtained at Angles (Fig. 8D). In contrast, the bentonite O3 analysed at Vergol, exhibits a clear different pattern, marked by a low enrichment of LREE and by a strong enrichment of heavy REE, which is the typical pattern from the alteration of volcanic ashes ([Fesneau et al., 2009](#)). The typical flat shale pattern recorded within the turbiditic sequence, and the similarities with the hemipelagic marly interbeds pattern recorded at Angles suggest that the clay minerals of the turbiditic system have a detrital origin.

In conclusion, the geochemical and mineralogical signatures of the marly interbeds that frame the calcarenite beds highlight a detrital origin for the material. Its sources are most probably different from those at the origin of the “usual” marl–limestone alternations.

5.2.1.2. Forcing factors behind the system

Several processes such as sedimentary overload, climatic event, sea level changes, tectonic event, and/or earthquakes may have initiated turbiditic currents ([Ferry, 1976](#); [Moore, 1961](#); [Piper et al., 1999](#); [Bourget et al., 2010](#); [Huppertz and Piper, 2010](#)).

In the Northwestern part of the basin, the turbiditic system that is documented during the Valanginian time interval, lays on sediments of different ages: (i) at La Charce, Buis (BRU) and Détroit d'Establet (DT), they are of Early Valanginian age; (ii) at Pradelle (PD), they are represented by Early–Late Valanginian material; and (iii) at St Benoît (STB), they correspond to Early Late Valanginian sediments ([Le Doeuff, 1977](#)) (Fig. 8A). Such a diachronism may highlight a possible hiatus and/or erosion of the series as the turbiditic system sets up. Such process is

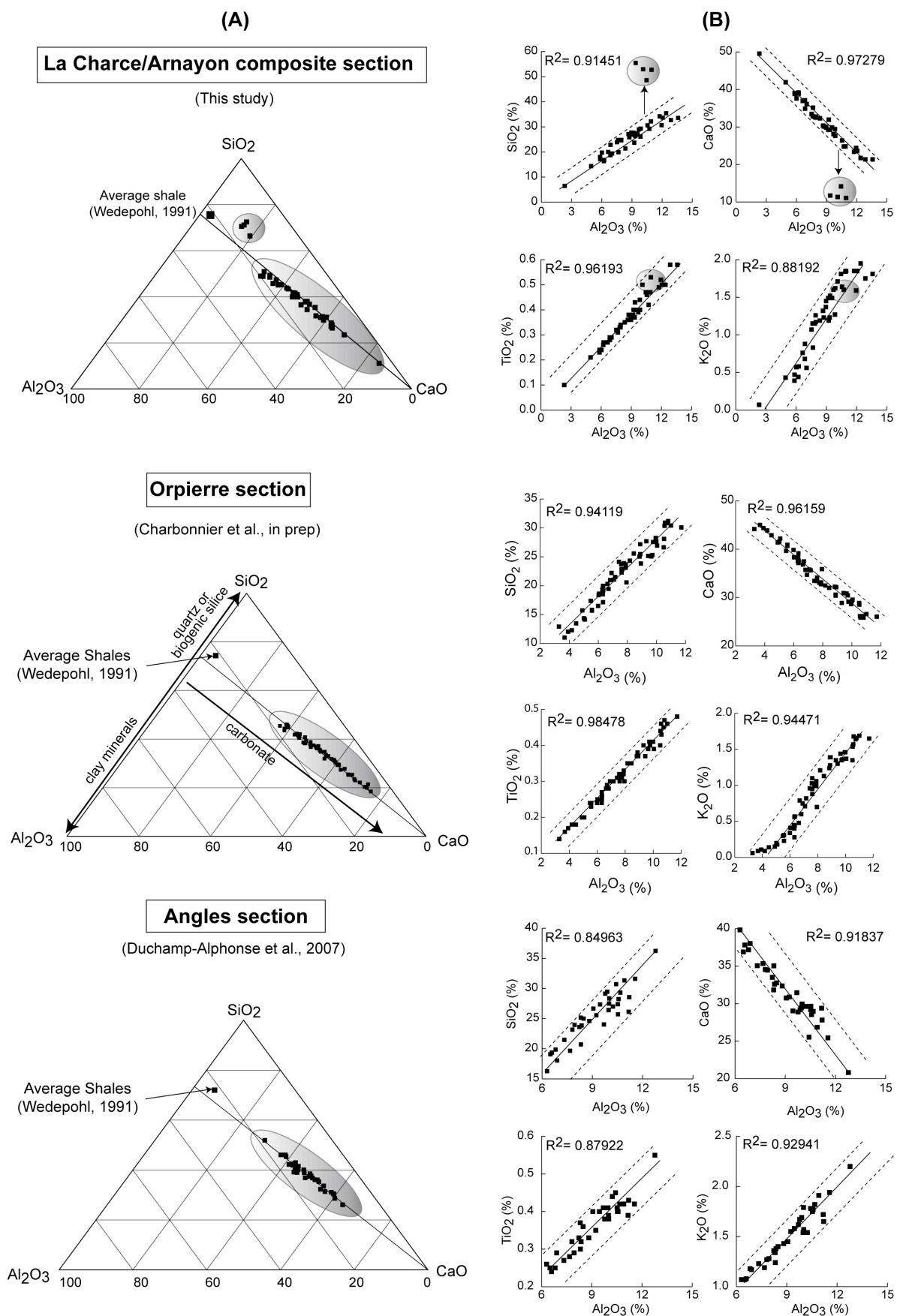


Fig. 7: A) Major elements composition of the marl samples represented in a triangular diagram SiO_2 - Al_2O_3 - CaO for the La Charge/Arnayon (This study), Orpierre (Charbonnier et al., in prep) and Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2007) sections; **B)** Correlation of the samples analysed for their major elements contents at La Charge/Arnayon (This study), Orpierre (Charbonnier et al., in prep) and Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2007).

particularly suggested at Bruis and at Détroit d'Establet as brutal lithological changes is recorded between the calcarenite beds and the marl–limestone alternations (Le Doeuff, 1977). In all cases, the turbiditic system sets up between the Early Valanginian and the early Late Valanginian. This time interval is characterized by a crisis in the neritic carbonate production as a coral and oolithe are replaced by crinoid and bryozoan (e.g. Schlager, 1981; Föllmi et al., 1994). Such a crisis is followed by a platform retrogradation and destruction. It appears that the platform destruction is due to a widespread immersion (drowning event) during a long lasting sea-level transgression and highstand (Föllmi et al., 1994). Such events were probably favoured by tectonic strain (Lou, 1992; Föllmi et al., 1994). The importance of tectonic over global sea level changes can influence the timing of sediment transfers to deep basins (Goldfinger et al., 2007; Bourget et al., 2010). Particularly, unstable continental slopes in relation to the accumulation of sediments from the platform destruction and tectonic activity can widely initiate a turbulent flow current (Moore, 1961). The calcarenites decametric beds, that constitute the turbiditic system itself, are composed of shells debris, sponges spicules or benthic foraminifera that represent the products of the platform destruction. Parameters as a high angle slope could have accelerated the movement and generate a catastrophic rapid flow, favouring the formation of a turbidity current (i.e. gravity flow deposit) (e.g. Beaudoin et al., 1987). The spatial distribution of the turbiditic flow sequence is largely related to the continental drainage and basing setting (Bourget et al., 2010). The Vocontian Basin is structured, in canyon and submarine valleys, by an extensional tectonic regime and by NW-SE and WSW-ENE faults (see paragraph 2) (Cotillon, 1985). This organization plays a major role in the distribution of the turbiditic flow deposits into the basin during the Valanginian (Ferry, 1976; Le Doeuff, 1977; Beaudoin et al., 1987; Joseph et al., 1988, 1989) (Fig. 8A-B). Particularly, the Cèuse represented a perfect conduit for material coming from the northern platforms. Such a paleomorphology can widely explain the deposits of the turbiditic system at La Charce and its absence at Orpierre that is situated in the extreme south part of the Buëch submarine valley (Joseph et al., 1988) (Fig. 8A).

The specific mineralogical signature of the marly interbeds that compose the turbiditic sequence can be explained by two processes: (i) the result of reworked detrital sediments rich in smectite minerals, previously deposited under a semi-arid and/or seasonal climate and (ii) the result of a significant sediment segregation part due to differential flocculation of clay minerals. Surprisingly, the $\delta^{13}\text{C}$ signal recorded in this fraction can be easily correlated to the C-isotope curves obtained at Orpierre and Angles, in terms of trends and absolute

values (Fig. 4). At the opposite reworking sediment should have a specific $\delta^{13}\text{C}$ signature. Recently Bourget et al. (2011) have demonstrated, in a Quaternary turbiditic system, that a strong break and complex slope, promote sediment segregation and particularly only the fine-grained part of the turbiditic system is transferred to the canyon. Smectite mineral tends to be particularly fine-grained and settles much more slowly. It remains easily dispersed in more offshore settings (Chamley, 1989). At the opposite, the kaolinite and illite clay minerals are dense minerals, which settle rapidly in shallow water settings (Chamley, 1989). Thus one can not exclude that complex structure of the slope in the Cèuse canyon, might explained the specific mineralogical signature recorded in the marly interbeds that frame the turbiditic sequence.

5.2.2. Differential transportation processes

Kaolinite considered as a dense mineral, settles rapidly, and is rather deposited nearest the shore, in shallow water settings (Chamley, 1989). Al element represents the most important element to characterize detrital material (Brumsack, 2006). Similarly to the clay mineralogy, it has been demonstrated that the distribution of detrital material (represented herein by the Al_2O_3 contents) could be influenced by sea level changes with increased *versus* decreased distance from the coastline (Adate et al., 2002). It is necessary to estimate the impact of differential transportation processes on the geochemical and mineralogical signatures before any palaeoclimatic reconstructions. The fluctuations of the Al_2O_3 and kaolinite contents from the La Charce/Arnayon, Orpierre and Angles sections (Duchamp-Alphonse et al., 2007, 2011; Charbonnier et al., in prep; This study) are reported in Fig. 9.

Major second-order sea level changes are recorded during the Early Valanginian with a regressive event in the *Pertransiens* Zone followed by a transgressive event in the *Stephanophorus* Zone (Hardenbol et al., 1998). In the case of differential transportation, the regressive event should be associated to an increase in Al_2O_3 and kaolinite contents, in relation to the decreased distance from the coastline and in the shallow water setting, as per the Angles section (Duchamp-Alphonse et al., 2011). Surprisingly, at La Charce/Arnayon and Orpierre, the exact opposite is observed (Fig. 9): the *Pertransiens* Zone is characterized by decrease kaolinite (from 40 to 18% and from 25 to 11% respectively) and Al_2O_3 (from 9 to 6% and from 9 to 4% respectively) contents. Thus, these results demonstrate that the kaolinite and the Al_2O_3 distribution pattern is not influenced by the differential transportation processes in the Northwestern and the central parts of the basin contrary to the Angles section (Southeastern part). In such a case, the mineralogical and geochemical data rather document climate conditions. At Angles, the

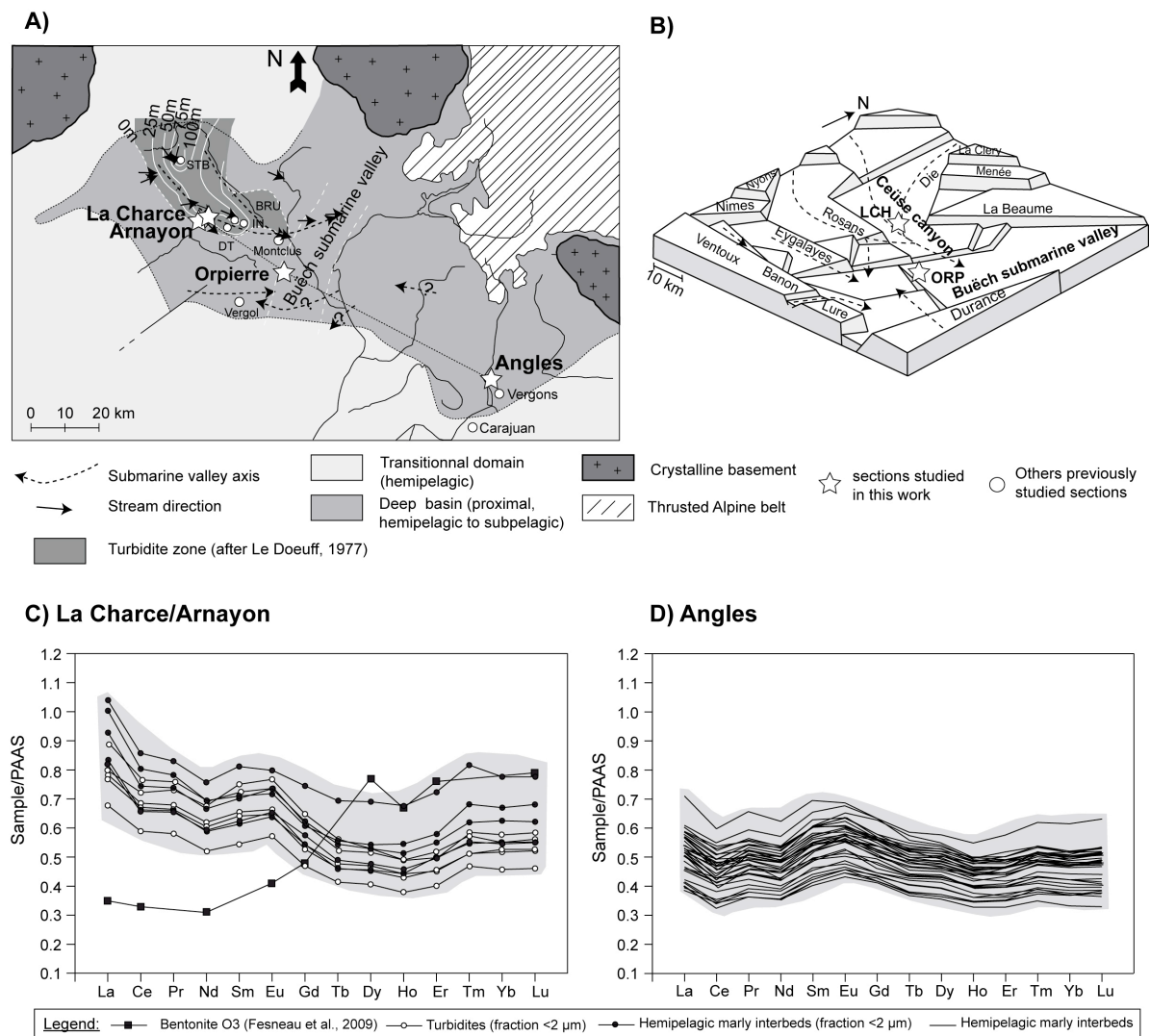


Fig. 8: The distribution of the turbiditic system, submarine valley axis and stream direction has been reported after Le Doeuff (1977), **B)** schematic bloc-diagram of the Vocontian Basin during the Lower Cretaceous (after Joseph et al., 1989), **C)** Rare Earth Element (REE) pattern for the turbidites formation (fraction <2 μm, white circles), for the hemipelagic marly interbeds (fraction <2 μm, black circles) at La Charge/Arnayon and for the bentonite O3 (black square) (Fesneau et al., 2009) at Vergol, and **D)** REE pattern for the hemipelagic marly interbeds at Angles (Duchamp-Alphonse, 2006). IN: Ravin de l'Infernet section, DT: Détroit d'Establet section, BRU: Bruis section, and STB: Saint Benoit section.

proximity of the Provencal platform might explain such a difference as the Orpierre and the La Charge/Arnayon sections are both located in more distal environments. During the *Stephanophorus* Zone at the La Charge/Arnayon and at the Orpierre sections, the significant transgressive event is associated to decreased Al_2O_3 and kaolinite contents: Al_2O_3 percentages decrease from 11 to 2% and from 11 to 6% respectively; kaolinite contents decrease from 42 to 25% and from 25 to 10% respectively. Such a distribution highlights a possible influence of differential transportations processes. In such a scenario, the decreasing trends in the detrital material contents characterize an increased distance from the coastline, and a deeper depositional environment, due to highstand sea-level (Adatte et al., 2002; Duchamp-Alphonse et al., 2011) (Fig. 9). From the late Early Valanginian to the Early Hauterivian (top of the *Stephanophorus* Zone–*Callidiscus* Zone), no

significant differential transportation processes occur as the sea-level remain high and relatively stable. Thus, the distribution of the geochemical and mineralogical data mainly depicts climatic processes (Duchamp-Alphonse et al., 2011).

5.3. Climatic processes

Climatic processes are highlighted: (i) at La Charge/Arnayon during the *Pertransiens* ammonite Zone and the top of the *Verrucosum*–*Callidiscus* Zones, (ii) at Orpierre, in the top of the NK2B nannofossil Subzone and in the top NK3A–NC4A nannofossil Subzones, and (iii) at Angles, in the *Inostranewi*–*Callidiscus* Zones (dark grey area on Fig. 9). At that period, Al_2O_3 contents represent detrital inputs into the Vocontian Basin (Brumsack, 2006) and kaolinite content document the hydrolysing

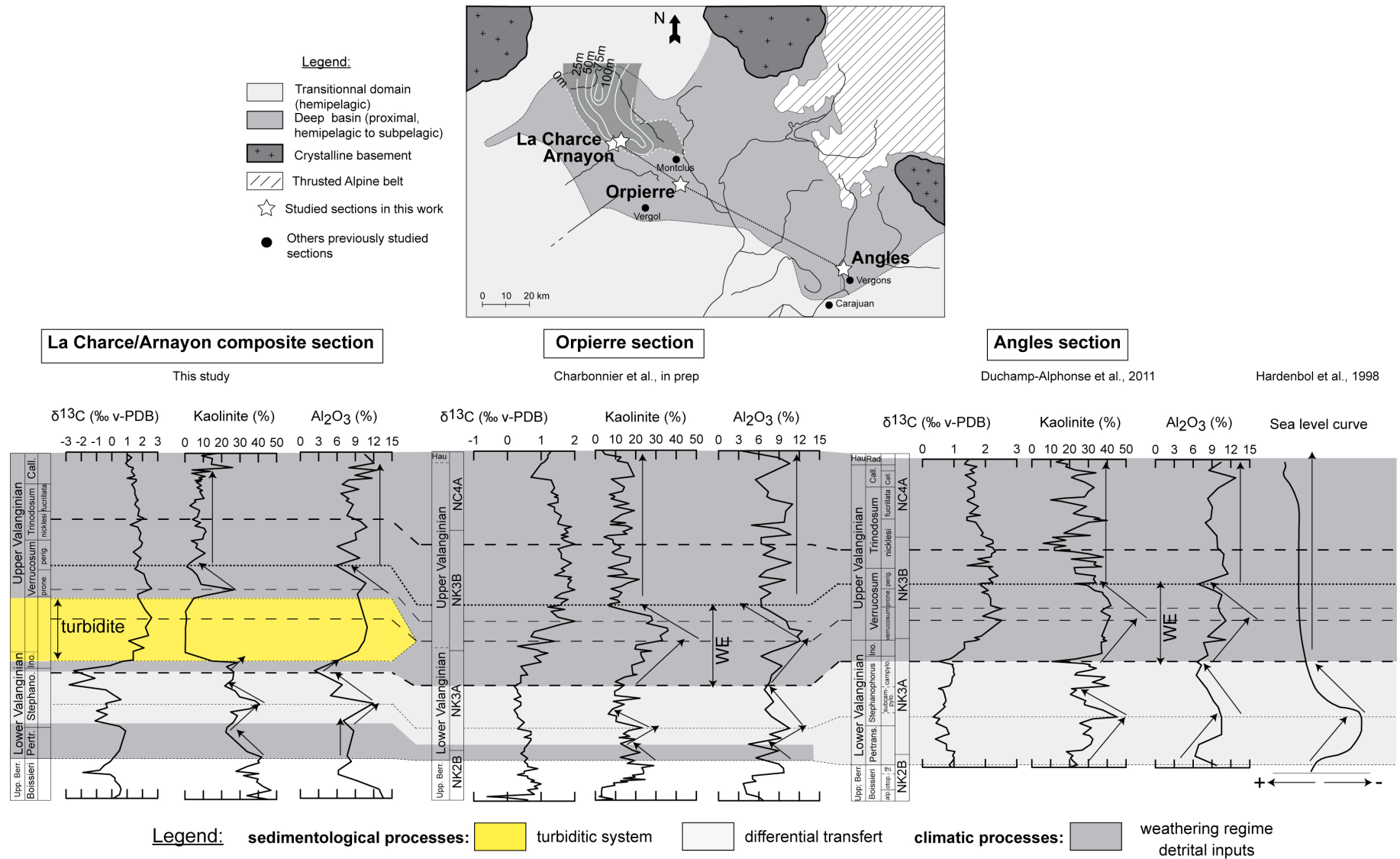


Fig. 9: NW-SW hemipelagic transect in the Vocontian Basin (La Charce/Arnayon-Orpierre-Angles). Regional Al_2O_3 (%) and kaolinite (%) distribution is represented in the Vocontian Basin during the Valanginian (La Charce/Arnayon/Orpierre/Angles transect). Such distributions are inferred either to sedimentological processes, either to climatic processes. The first one are represented by yellow and light grey shaded bands, the second are represented by dark grey shaded bands.

conditions in the source area (Chamley, 1989). Decreased/increased Al_2O_3 and kaolinite contents are inferred to terrigenous inputs and hydrolysis conditions respectively.

At La Charce/Arnayon, the *Pertransiens* ammonite Zone is characterized by a major decrease in the kaolinite contents (from 40 to 25%) and stable Al_2O_3 (around 8.7%), probably tied to drier conditions (Fig. 9). Such results are consistent with the significant decrease in the kaolinite (from 30 to 15%) and Al_2O_3 (from 10.5 to 6%), previously recorded at Orpierre (Charbonnier et al., in prep). These trends are probably indicative of decreased run-off related to drier conditions. This episode is not recorded at Angles as the mineralogical and geochemical signals mainly depict sea-level changes. The *Inostranewi-Verrucosum* transition interval (i.e. Early–Late Valanginian transition, Weissert Episode) is marked, at Orpierre and Angles, by a significant increase in kaolinite and Al_2O_3 contents that correspond to pronounced humid conditions related to warm and humid climate (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Charbonnier et al., in prep). Such conditions are associated to higher detrital inputs probably triggered by regional enhanced runoff conditions. They are not recorded at La Charce/Arnayon as it is contemporary with the turbiditic system. At La Charce/Arnayon, the top of the *Verrucosum* Zone (early Late Valanginian) is characterized by a major decrease in the kaolinite (from 30 to 5%) and Al_2O_3 (from 12 to 6%) contents (Fig. 9). The mineralogical and geochemical signal recorded at Orpierre and Angles show quite similar distributions (Fig. 9). Such regional distribution allows to confirm the hypothesis of lower hydrolysis conditions in the source areas and a most likely gradual climate change toward drier conditions during the *Verrucosum* Zone (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep). In the *Trinodosum-Callidiscus* Zones, as per Angles and Orpierre, the La Charce/Arnayon section depicts short-term variations in the Al_2O_3 (7–12%) and kaolinite (5–20%) contents (Fig. 9). These data support the interpretation of contrasted climate conditions in the Vocontian area, (more arid versus more humid conditions) at that time interval (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Charbonnier et al., in prep).

6. Conclusion

The high resolution mineralogical and geochemical study conducted on a NW-SE transect in the Vocontian Basin, show that the signal of the detrital material during the Valanginian is the by-product of multiple interactions between (i) diagenetic, (ii) sedimentological, and (iii) climatic processes, traducing local *versus* regional forcing factors. In detail these results show:

- 1) An increased influence of the burial diagenesis on the clay assemblages Eastward during the Valanginian, as already observed at low resolution during the Early Cretaceous. However, the high-resolution short-term variations obtained herein on the clay assemblages can not be inferred to diagenetic processes and are used as accurate palaeoclimate proxies.
- 2) In the Northwestern part of the basin a complex turbiditic system is recorded in the Lower–Upper Valanginian transition. At La Charce/Arnayon the marly interbeds that compose the turbiditic sequence is characterized by distinctive mineralogical (higher illite-smectite mixed layers) and geochemical (higher Al_2O_3 and SiO_2 contents) signature. Unstable continental slope in relation to the accumulation of sediment from the platform destruction under active tectonic and highstand sea level can initiated a turbulent flow current. Parameters as high angle and complex slope can have favoured such a catastrophic rapid flow deposited along the Ceüse canyon.
- 3) During the Early Valanginian, differential transport processes, linked to the sea level changes, might play a major role in the distribution of the clay mineralogy and the detrital material into the basin. Particularly at Angles, in the Southeastern part of the basin, Al_2O_3 and kaolinite contents are mainly triggered by the decrease distance from the coastline and in shallow water setting during regressive event. Similarly, during the transgressive event the mineralogical and geochemical signal at La Charce/Arnayon, Orpierre and Angles are largely influenced by the increase distance from the coastline and in deeper water setting.
- 4) Finally, climatic processes are highlighted during three episodes: (i) in the *Pertransiens* ammonite Zone at La Charce/Arnayon and Orpierre, (ii) in the *Inostranewi-Verrucosum* Zone transition at Orpierre and Angles, and (iii) in the top of *Verrucosum-Callidiscus* Zone at regional scale (La Charce/Arnayon–Orpierre–Angles). Most particularly, the *Pertransiens* Zone is characterized by a drier climatic episode whereas pronounced humid conditions related to warm and humid climate are recorded in the *Inostranewi-Verrucosum* Zone transition interval. Evolution toward a drier climatic episode is recorded in the *Verrucosum* Zone followed by a seasonally contrasted climate in the *Trinodosum-Callidiscus* Zones.

References

- Adatte, T., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002. Late Cretaceous to Early Palaeocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 165–196.
- Allemann, F., Remane, J., 1979. Les faunes de calpionelles du Berriasien supérieur/Valanginien. In

- Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien (eds Busnardo, R., Thieuloy, J. P., Moullade, M.), pp. 99–109 (CNRS, Paris).
- Beaudoin, B., 1972. Contribution à l'application des méthodes de l'analyse sédimentaire, à la reconstitution d'un bassin de sédimentation. Exemple du Jurassique terminal-Berriasien des chaînes subalpines méridionales. Thèse Doc Ing. Caen. 144pp.
- Beaudoin, B., Joseph, P., Cojan, I., 1987. Résédimentation au Jurassique terminal-Berriasien: mécanismes et paléomorphologies. *Géologie Alpine* 13, 187–196.
- Bourget, J., Zaragosi, S., Ellouz-Zimmermann, S., Ducassou, E., Prins, M.A., Garlan, T., Lanfumey, V., Schneider, J.L., Rouillard, P., Giraudeau, J., 2010. Highstand vs lowstand turbidite system growth in the Makran active margin: Imprints of high-frequency external controls on sediment delivery mechanisms to deep water systems. *Marine Geology* 274, 187–208.
- Bourget, J., Zaragosi, S., Ellouz-Zimmermann, N., Mouchot, N., Garlan, T., Schneider, J.L., Lanfumey, V., Lallemand, S., 2011. Turbidite system architecture and sedimentary processes along topographically complex slopes: the Makran convergent margin. *Sedimentology* 58, 376–406.
- Brumsack, H.J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344–361.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., 1994. Les biohorizons du Valanginien du Sud-Est de la France: un outil fondamental pour les corrélations au sein de la Téthys occidentale. *Géologie Alpine, Mémoire H. S.* 20, 15–41.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., Blanc, E., Klein, J., 1992. Le cadre stratigraphique du Valanginien supérieur et de l'Hauterivien du sud est de la France: définition des biochronozones et caractérisation de nouveau biohorizons. *Géologie alpine* 68, 13–56.
- Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M., 1979. Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien (SE de la France). *Les Stratotypes Français*, vol. 6. C.N.R.S., Paris.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards newsletter* 25, 187–198.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer- Verlag, Berlin. 623 pp.
- Chamley, H., Debrabant, P., Candillier, A.-M., Foulon, J., 1983. Clay mineralogy and inorganic geochemical stratigraphy of Blake-Bahama Basin since the Callovian, site 534. Deep Sea Drilling Project leg 76: Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project, 76, pp. 437–451.
- Charbonnier, G., Boulila, S., Gardin, S., Duchamp-Alphonse, S., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., Colin, C., Galbrun, B., 2013. Astronomical calibration of the Valanginian "Weissert" episode: the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France). *Cretaceous Research* 45, 25–42.
- Charbonnier, G., Duchamp-Alphonse, S., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Colin, C., Gardin, S., Boulila, S., Galbrun, B., Föllmi, K., in prep. Orbital forcing as a major driving force behind the Weissert episode (Valanginian): new insights from detrital and nutrient influxes in the northwestern Tethyan margin (Vocontian basin, SE France).
- Cotillon, P., 1971. Le Crétacé inférieur de l'arc subalpin de Castellane entre l'Asse et le Var, Stratigraphie et Sédimentologie. *Mémoire du B. R.G.M., Bureau de Recherches Géologiques et Minières* 68, 1–243.
- Cotillon, P., 1984. Paléogéographie. In : Debrand-Passard, S. et al. (eds), *synthèse géologique du Sud-Est de la France*. *Mémoire du Bureau de Recherches Géologiques et Minières* 125, 328–330.
- Cotillon, P., 1985. Les variations à différentes échelles du taux d'accumulation sédimentaire dans les séries pélagiques alternantes du Crétacé inférieur, conséquences de phénomènes globaux. *Essai d'évaluation*, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 8, 59–68.
- Cotillon, P., Ferry, S., Gaillard, C., Jautée, E., Latreille, G., Rio, M., 1980. Fluctuations des paramètres du milieu marin dans le domaine Vocontien (France du Sud-Est) au Crétacé inférieur: mise en évidence par l'étude de formations marno-calcaires alternantes. *Bulletin de la Société Géologique de France* 22, 735–744.
- Deconinck, J.F., 1984. Sédimentation et diagenèse des minéraux argileux du Jurassique supérieur-Crétacé dans le Jura méridionale et le domaine subalpin (France, Sud-Est). Comparaison avec le domaine Atlantique Nord. PhD Thesis Université de Lille, 150p.
- Deconinck, J.F., 1987. Identification de l'origine détritique ou diagénétique des assemblages argileux : le cas des alternances marno-calcaire du Crétacé inférieur subalpin. *Bulletin de la société géologique de France* (8), III, 1, 139–145.
- Deconinck, J.F., Chamley, H., 1983. Héritage et diagenèse des minéraux argileux dans les alternances marno-calcaires du Crétacé inférieur du domaine subalpin. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences (Paris)* 297 (2), 589–594.
- Deconinck, J.-F., Debrabant, P., 1985. Diagenèse des argiles dans le domaine subalpin: rôles respectifs de la lithologie, de l'enfouissement et de la surcharge tectonique. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 26, 321–330.
- Deconinck, J.F., Beaudoin, B., Chamley, H., Joseph, P., Raoult, J.F., 1985. Contrôles tectonique, eustatique et climatique de la sédimentation argileuse du domaine subalpin français au Malm-Crétacé. *Revue de géologie dynamique et de géographie physique* 5, 311–320.
- Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Bijou-Duval, B., Brunet, M.F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M., (eds) 2000. *Atlas Peri-Tethys Paleogeographical maps. CCGM/CGMW*, Paris, 24 maps and Explanatory Notes 1–269.
- Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B., (eds) 1993. *Atlas Tethys Paleoenvironmental Maps*. Gauthier-Villars, Paris, 307 p., 14 maps, 1 pl.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011. Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302, 243–254.
- Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A.C., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France)

- during the Valanginian carbon isotope perturbation: evidence from calcareous nannofossils and trace element data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, 132–151.
- Erba, E., 2004. Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events. *Marine Micropaleontology* 52, 85–106.
- Ferry, S., 1976. Cones d'épandage bioclastique en eau profonde et glissements sous-marins dans le Barrémien et l'aptien inférieur vocontien de la Drome. Implications paléostratigraphiques. PhD Lyon Line 143 to 148.
- Ferry, S., 1988. Contrôle eustatique de la résédimentation calcaire en fosse vocontienne (Mésozoïque, S-E de la France). In: Ferry, S., Rubino, J.L., et al. (éd) Eustatisme et séquences de dépôt dans le Crétacé du Sud-Est de la France guide de l'excursion du Groupe Français du Crétacé en fosse vocontienne, 25-27 mai 1988. Géotrope, Lyon, v-1, p. 32–51. Livre en dépôt à la société géologique de France, Paris.
- Ferry, S., 1991. Une alternative au modèle de stratigraphie séquentielle d'Exxon: la modulation tectono-climatique des cycles orbitaux. In: Cotillon, P., Ferry, S. (Eds.), Mesozoic Eustatic Record on Western Tethyan Margins, *Géologie Alpine*, 47–99.
- Ferry, S., Cotillon, P., Rio, M., 1983. Diagenèse croissante des argiles dans des niveaux isochrones de l'alternance calcaire-marne valanginiennne du bassin vocontien. Zonation géographique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris Série II* 297, 51–56.
- Fesneau, C., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., 2009. Evidence of aerial volcanic activity during the Valanginian along the northern Tethys margin. *Cretaceous Research* 30, 533–539.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bispin, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. *Geological Society of America Bulletin* 106, 729–746.
- Friedman, I., O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: Fleischer, M. (Ed.), *Data of Geochemistry*, 6th edition. United States Geological Survey Professional Paper 440-KK. 12 pp.
- Galehouse, J.S., 1971. Sedimentation Analysis. In: Carver, R.E. (Ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*. Wiley-Interscience, New York, pp. 69–94.
- Goguel, J., 1938. Glissements sous-marins dans le Crétacé inférieur. *Bulletin de la Société Géologique de France* 8, 251–256.
- Goldfinger, C., Morey, A.E., Nelson, C.H., Gutiérrez-Pastor, J., Johnson, J.E., Karabanov, E., Chaytor, J., Eriksson, A., 2007. Rupture lengths and temporal history of significant earthquakes on the offshore and north coast segments of the Northern San Andreas Fault based on turbidite stratigraphy. *Earth and Planetary Science Letters* 254 (1–2), 9–27.
- Gréselle, B., Pittet, B., Mattioli, E., Joachimski, M., Barbarin, N., Riquier, L., Reboulet, S., Pucéat, E., 2011. The Valanginian isotope event: a complex suite of palaeoenvironmental perturbations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 306, 41–57.
- Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., de Graciansky, P.C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European Basins. In: de Graciansky, P.C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins: Special Publication Society for Sedimentary Geology*, 60, pp. 3–13.
- Hennig, S., Weissert, H., Bulot, L., 1999. C-isotope stratigraphy, a calibration tool between ammonite- and magnetostratigraphy: the Valanginian–Hauterivien transition. *Geologica Carpathica* 50, 91–96.
- Herrle, J.O., Pross, J., Friedrich, O., Köbler, P., Hemleben, C., 2003. Forcing mechanisms for mid-Cretaceous black shale formation: evidence from the Upper Aptian and Lower Albian of the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 399–426.
- Joseph, P., Beaudoin, B., Sempéré, T., Maillart, J., 1988. Vallées sous-marines et systèmes d'épandages carbonates du Berriasien Vocontien (Alpes méridionales françaises). *Bulletin de la Société Géologique de France* 3, 363–374.
- Joseph, P., Beaudoin, B., Fries, G., Parize, O., 1989. Les vallées sous marines enregistrent au Crétacé inférieur le fonctionnement en blocs basculés du domaine vocontien, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, t. 309, série II, 1031–1038.
- Köbler, P., Herrle, J.O., Appel, E., Erbacher, J., Hemleben, C., 2001. Magnetic records of climatic cycles from mid-Cretaceous hemipelagic sediments of the Vocontian Basin, SE France. *Cretaceous Research* 22, 321–331.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Ostertag-Henning, C., Gréselle, B., Mutterlose, J., 2012. No evidence for anoxia during the Valanginian carbon isotope event-An organic-geochemical study from the Vocontian Basin, SE France. *Global and Planetary Change* 92–93, 92–104.
- Le Doeuff, D., 1977. Rythmes et contournements synsédimentaires en série carbonatée alternante, reconstitution paléomorphologique au Crétacé inférieur dans les chaînes sualpines méridionales. PhD thesis Université Paris Sud. 239 pp.
- Lervet, J., 1991. Répartition géographique des minéraux argileux dans les sédiments Mésozoïques du bassin subalpin: mise en évidence d'une diagenèse complexe, Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon, Département des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, 114, 175 pp.
- Lervet, J., Ferry, S., 1987. Les apports argileux dans le Bassin Mésozoïque subalpin. Quantification et problème d'altération diagénétique de l'héritage. *Géologie Alpine Grenoble mémoire hors série* 13, 209–213.
- Lervet, J., Ferry, S., 1988. Diagenèse argileuse complexe dans le Mésozoïque subalpin révélée par cartographie des proportions relatives d'argiles selon des niveaux isochrones. *Bulletin de la société géologique de France* 6, 1029–1038.
- Loup, B., 1992. Mesozoic subsidence and stretching models of the lithosphere in Switzerland (Jura, Swiss Plateau, and Helvetic realm). *Eclogae Geologicae Helveticae* 85, 541–572.
- Manivit, H., 1979. Les nannofossiles. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype Mesogéen de l'Etage Valanginian (Sud-Est de la France)*. Les Stratotypes Français, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 87–98.

- Masse J.P., 1993. Valanginian-Early Aptian carbonate platforms from Provence, Southeastern France. In Simo, J.A.T., Scott R.W., Masse J.-P. (Eds), *Cretaceous Carbonates Platforms*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, Tulsa, OK, United States, 363–374.
- Moore, D.G., 1961. Submarine slumps. *Journal of sedimentary petrology* 31, 343–357.
- Moullade, M., 1966. Etude stratigraphique et micropaléontologique du Crétacé inférieur de la "fosse vocontienne". *Doc. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon* 15, 369 pp.
- Petschick, R., 2000. MacDiff 4.2.5 manual Available at http://www.geologie.unifrankfurt.de/Staff/Hompages/Petschick/PDFs/MacDiff_Manual_E.pdf 2000.
- Huppertz, T.J., Piper, D.J.W., 2010. Interbedded Late Quaternary turbidites and contourites in Flemish Pass, off southeast Canada: Their recognition, origin and temporal variation. *Sedimentary Geology* 228, 46–60.
- Piper, D.J.W., Cochonat, P., Morrison, M.L., 1999. The sequence of events around the epicentre of the 1929 Grand Banks earthquake: initiation of debris flows and turbidity current inferred from sidescan sonar. *Sedimentology* 46, 79–97.
- Reboulet, S., 1996. L'évolution des ammonites du Valanginien–Hauterivien inférieur du Bassin Vocontien et de la Plate-Forme Provençale (Sud-Est de la France): relations avec la stratigraphie séquentielle et implications biostratigraphiques, 137. Documents des laboratoires de géologie de Lyon, Lyon.
- Reboulet, S., Atrops, F., 1999. Comments and proposals about the Valanginian–Lower Hauterivian ammonite zonation of south-eastern France. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 92, 183–197.
- Reboulet, S., Mattioli, E., Pittet, B., Baudin, F., Olivero, D., Proux, O., 2003. Ammonoid and nannoplankton abundance in Valanginian (early Cretaceous) limestone–marl successions from the southeast France Basin: carbonate dilution or productivity? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 3189, 1–27.
- Révész, K., Landwehr, J.M., 2002. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Commun. Mass Spec* 16, 2102–2114.
- Schlager, W., 1981. Mesozoic calciturbidites in DSDP hole 416A- petrographic recognition of a drowned carbonate platform. Initial Report of DSDP Project 50, 733–749.
- Takashima, R., Nishi, H., Hayashi, K., Okada, H., Kawahata, H., Yamanaka, T., Fernando, A.G., Mampuku, M., 2009. Litho-, bio- and chemostratigraphy across the Cenomanian/Turonian boundary (OAE2) in the Vocontian Basin of southeastern France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 61–74.
- Thierstein, H., 1973. Lower Cretaceous calcareous nannoplankton biostratigraphy. *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt (Austria)* 29, 1–52.
- Westermann, S., Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Fleitmann, D., Matera, V., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2013. Paleoenvironmental changes during the Valanginian: new insights from variations in phosphorus contents and bulk- and clay mineralogies in the western Tethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 392, 196–208.
- Whitehouse, G., Jeffrey, L.H., Debrecht, J.D., 1959. Differential settling tendencies of clay minerals in saline waters, *Clays Clay minerals*, 7, 1–79.
- Wilpshaar, M., Leereveld, H., Visscher, H., 1997. Early Cretaceous sedimentary and tectonic development of the Dauphinois Basin (SE France). *Cretaceous Research* 18, 457–468.

4. Synthèse

Ce deuxième axe de recherche visait à restituer à l'échelle régionale, les changements des apports détritiques et des apports en nutriments en lien avec les conditions d'hydrolyses sur les continents. Pour cela cette thématique a été décomposée en deux parties :

La première partie a été consacrée au calcul de flux terrigènes et de flux de nutriments à Orpierre (SE France). Ces variations ont été discutées afin de déterminer les facteurs forçants pouvant être à l'origine de telles variations. En détail ces résultats montrent que :

➤ Les signatures minéralogiques (argiles, roche totale) et géochimiques (Al_2O_3 , CaCO_3 , P) des interbanes marneux de la coupe d'Orpierre reflètent principalement un **signal paléoclimatique**.

➤ **Trois épisodes climatiques** ont pu être définis au cours du Berriasien supérieur–Valanginien supérieur :

(1) à la transition Berriasien supérieur–Valanginien inférieur : l'**Episode Berriasien–Valanginien** d'une durée de **576 ka**.

(2) à la transition Valanginien inférieur–Valanginien supérieur : l'**Episode Weissert** d'une durée de **653 ka**

(3) au Valanginien supérieur : l'**Episode Valanginien–Hauterivien** d'une durée de **516 ka**.

Ces épisodes sont systématiquement caractérisés par de **forts apports terrigènes** et de **forts apports en nutriments** associés à la mise en place de conditions **plus humides** sur les continents.

➤ La **longue durée** des changements climatiques enregistrés au cours de l'**épisode Weissert** n'est pas compatible avec un **relargage rapide** de teneurs en CO_2 dans l'**atmosphère** due à une **activité volcanique** ou à une dissociation de **gaz d'hydrates de méthanes**. En revanche ces changements pourraient être principalement liés à des changements **d'insolation d'origine orbitale**. Particulièrement, il existe une **forte correspondance** entre les **cycles d'excentricité** et les conditions **plus humides** enregistrées à Orpierre.

➤ La **longue dynamique** dans les changements environnementaux, induit par un **forçage orbital**, pourrait préférentiellement affecter l'**écosystème terrestre** et favoriserait au Valanginien une **préservation accrue** de la **matière organique sur le continent**.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude du signal minéralogique et géochimique à haute résolution à l'échelle du Bassin Vocontien, afin de discriminer l'impact des processus locaux et régionaux sur la sédimentation. L'étude d'un transect NW-SE dans ce bassin (coupes de La Charce/Arnayon, d'Orpierre et d'Angles) a montré que la signature du matériel détritique au Valanginien était le produit d'interactions entre des processus diagénétique, sédimentologique et climatique. Plus particulièrement, en détail ces résultats montrent que :

➤ Les teneurs moyennes des minéraux argileux sur chacune des coupes étudiées montrent une **zonation régionale** entre la partie occidentale et orientale du bassin. Cette zonation est caractérisée par un **remplacement non négligeable** des minéraux argileux de type **smectite** par des minéraux argileux de type **illite à l'est du bassin**. Ce remplacement est imputable à l'**augmentation croissante** de l'impact de la **diagenèse d'enfouissement**, en relation avec l'**orogénèse Alpine**.

➤ Dans la partie Nord-Ouest du bassin un **système turbiditique complexe** est enregistré. A la Charce/Arnayon les interbanes marneux de ce système possèdent une **signature minéralogique et géochimique particulière** qui se distingue de la signature des interbanes hémipélagiques du reste du bassin. L'**instabilité de la pente** continentale en relation avec l'**accumulation de matériel** issu de la désintégration des plates formes carbonatées sous un **haut niveau marin** relatif peut avoir initié un **courant de turbidité**. Il semblerait qu'un **fort pendage de la pente** ait contribué à la mise en place de ce **courant de turbidite** qui se dépose alors dans tout le **canyon Ceüse**.

➤ Outre la turbidite, le **transport différentiel du matériel terrigène** en relation avec les variations du **niveau marin** a probablement joué un rôle majeur sur la signature minéralogique et géochimique des coupes du Bassin Vocontien. Particulièrement à Angles, les teneurs en Al_2O_3 et en kaolinite sont contrôlées par la **diminution de la distance à la côte** et par un **environnement plus proximal** au cours de la **régression marine** enregistrée dans la zone à ammonite *Pertransiens*. En revanche durant cette période à la Charce/Arnayon et à Orpierre la signature **ne semble pas affectée par de tels processus**. Cependant au cours de l'**épisode transgressif** (zone ammonite à *Stephanophorus*) il semblerait que l'ensemble de la signature minéralogique et géochimique des coupes ait été influencé par l'**augmentation de la distance à la côte** et par un environnement plus **distal**.

➤ Enfin après avoir discriminé l'influence des **processus diagénétiques et sédimentaires** sur la signature des interbanes marneux, la **signature climatique** a pu être mise en évidence : (i) dans la zone à ammonite *Pertransiens* à La Charce/Arnayon et Orpierre, caractérisée par une **phase plus aride** ; (ii) à la transition des zones *Inostranewi-Verrucosum* à Orpierre et Angles, marquée par des **conditions humides plus prononcées** sous un **climat chaud et humide** ; (iii) enfin dans les zones *Verrucosum-Callidiscus* à La Charce/Arnayon-Orpierre-Angle, avec un épisode **plus aride** suivi par la mise en place d'un **climat plus contrasté** dans les zones à ammonites *Trinodosum-Callidiscus*.

CHAPITRE IV : SYNTHESE PALEOENVIRONNEMENTALE ET PALEOCLIMATIQUE : VERS UNE MEILLEUR COMPREHENSION DES PROCESSUS LOCAUX VS GLOBAUX

Objectif : Ce quatrième chapitre présente une synthèse des données minéralogiques et géochimiques obtenues en différents points du globe. A partir de nouvelles données obtenues sur le site ODP 765C, il s'agit de faire un état des lieux des principales reconstitutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques effectuées au Valanginien. L'objectif principal est de discuter des changements climatiques à l'échelle globale et de faire la balance entre les processus locaux, régionaux et globaux.



Reconstruction il y a 70 Ma d'une scène d'été proche du cercle polaire aux hautes latitudes nord (80-85°N) (d'après Spicer et Herman, 2010). Cette scène est-elle probable au cours du Valanginien ?

Table des matières

1. Introduction	163
2. A high latitude record of the Weissert episode (Australia Northern margin ~53S): new insights from mineralogical and geochemical data and implications for a global palaeoclimatic reconstruction	165
1. Introduction.....	166
2. Geological setting	166
2.1. Southern Arctic Ocean (~65–70°N).....	166
2.2. Southern area of the North Sea Basin (~38–45°N).....	168
2.3. Northwestern Tethyan margin (~25–35°N)	168
2.4. Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N)	169
2.5. Southern Tethyan Ocean: Antarctic and Australian margins (~53–70°S)	169
3. Material and methods.....	169
3.1. The ODP hole 765C	169
3.1.1. Material.....	169
3.1.2. Methods.....	170
3.1.2.1. Carbon and oxygen stable isotopes	170
3.1.2.2. Clay mineralogy	170
3.2. Geochemical and mineralogical dataset compilation.....	170
4. Results	170
4.1. The ODP hole 765C	170
4.1.1. Carbon and oxygen stable isotopes.....	170
4.1.2. Clay mineralogy	171
4.2. Geochemical and mineralogical dataset compilation.....	172
4.2.1. Geochemical data	172
4.2.1.1. The $\delta^{13}\text{C}$ signal: a global correlation tool.....	172
4.2.1.2. The $\delta^{18}\text{O}$ and TEX_{86} signals: a possible palaeothermometer?	174
4.2.2. Mineralogical data	175
5. Discussion	176
5.1. Diagenetic overprint.....	176
5.1.1. Carbon and oxygen isotopes.....	176
5.1.2. Clay mineralogy	178
5.2. Worldwide temperature and hydrolysing conditions	179
5.2.1. The $\delta^{18}\text{O}$ signal: a temperature indicator?	179
5.2.1.1. Low to mid-palaeolatitudes: the Northwestern Tethyan realm	179
5.2.1.2. Mid to high latitudes: the Southern Tethyan, the Proto North Atlantic and Southern Arctic Oceans	179
5.2.2. The clay mineralogical signal: a palaeohumidity indicator?	180
5.3. Implications for a global palaeoclimatic reconstruction	180
5.3.1. Thermal latitudinal gradient.....	180
5.3.2. Regional climatic belts	182
5.3.3. Implications for a better understanding of the global climate system	182
5.3.3.1. Palaeogeographic configuration	182
5.3.3.2. Vegetation cover.....	184
5.3.3.3. Atmospheric circulation	184
5.3.3.4. Organic matter	185
6. Conclusion	185
3. Synthèse.....	191

1. Introduction

Le Crétacé a longtemps été défini comme une période durablement chaude, marquée par un climat tropical à tempéré depuis l'équateur jusqu'aux hautes latitudes (70°S et N) (Frakes, 1979 ; Hallam, 1985). De récents travaux mettent cependant en évidence des épisodes froids durant le Crétacé inférieur (Kemper, 1987 ; Frakes et Francis, 1988 ; Weissert et Lini, 1991 ; Mutterlose et al., 2003 ; Bornemann et al., 2008). De telles conditions semblent être enregistrées au cours du Valanginien supérieur. Des archives sédimentaires attestant de la présence de glaces aux pôle, telles que des niveaux de glendonites, de dropstones ou de tillites ont été recensés au Canada, en Australie ou en Sibérie (hémisphère nord et sud) (Kemper et Schmitz, 1975 ; Price, 1999 ; Alley et Frakes, 2003 ; Price et Nunn, 2010). Par ailleurs, un refroidissement est enregistré à partir de données géochimiques obtenues sur des plantes terrestres, d'âge Valanginien, attestant d'une diminution de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère (Gröcke et al., 2005). Dans le Bassin de Svalbard (paléolatitudes : ~65-70°N), les températures (4-7°C) obtenues à partir de l'analyse du signal en $\delta^{18}\text{O}$, effectuée sur des rostrum de bélemnites, semblent attester de conditions polaires aux hautes latitudes (Ditchfield, 1997 ; Price et Nunn, 2010). Parallèlement, l'augmentation du nombre d'études minéralogique, paléontologique et géochimique effectuées à haute résolution temporelle, sur des sites de basses et moyennes latitudes, ont récemment mis en évidence des variations climatiques rapides pour le Valanginien (Kessels et al., 2006 ; McArthur et al., 2007 ; Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Kujau et al., 2013). Notamment des études minéralogiques et géochimiques effectuées aux basses et moyennes latitudes de l'hémisphère Nord attesteraient d'un climat chaud et humide pour l'Episode Weissert et d'un climat plus sec et plus froid au Valanginien supérieur, dans la zone à ammonite *Verrucosum* (Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Kujau et al., 2013). Cette période de temps est marquée par ailleurs par la migration de faunes boréales vers le domaine téthysien. C'est notamment le cas du taxon *Crucibiscutum salebrosum* (coccolithophoridé) considéré comme une espèce d'eau froide et qui est recensée jusqu'aux moyennes latitudes (Mutterlose et Kessel, 2000 ; Melinte et Mutterlose, 2001 ; Mutterlose et al., 2003 ; Kessels et al., 2006).

Récemment ces résultats ont été remis en cause par des analyses en TEX₈₆, effectuées dans le proto océan Nord Atlantique (~15-17°N) et dans le sud de l'océan téthysien (~53°S) (Littler et al., 2011). Ces analyses attesteraient de températures supérieures à 32°C à des latitudes comprises entre 15 et 17°N et de 26°C à 53°S (Littler et al., 2011). Ces auteurs relancent l'hypothèse d'un climat chaud et stable pour le Crétacé inférieur (et plus particulièrement pour le Valanginien) marqué par un gradient thermique latitudinal plus faible qu'aujourd'hui. Les résultats remettent particulièrement en question les faibles températures (4-7°C) récemment obtenues par des analyses de $\delta^{18}\text{O}$ effectuées sur rostre de bélemnites dans le bassin de Svalbard aux hautes latitudes Nord (~65-70°N) (Price et Nunn, 2010).

Malgré les résultats contradictoires récemment obtenus au sujet des températures au Valanginien, la quasi totalité des études se focalisent sur l'enregistrement des changements climatiques aux moyennes latitudes (Pucéat et al., 2003 ; van de Schootbrugge et al., 2003 ; Duchamp-Alphonse et al., 2011 ; Gréselle et al., 2011 ; Barbarin et al., 2012 ; Kujau et al., 2013 ; Westermann et al., 2013) mais très peu s'attachent à reconstituer les changements aux hautes latitudes (Price et Nunn, 2010 ; Littler et al., 2011). Pourtant dans l'optique de mieux comprendre les changements à l'échelle globale il est crucial de s'intéresser aux changements climatiques des hautes latitudes, et de les comparer aux restitutions paléoclimatiques effectuées aux basses et moyennes latitudes.

Dans ce chapitre un nouveau site d'étude est présenté. Il s'agit du site ODP 765C, localisé dans la plaine Abyssale Argo, le long de la marge nord-ouest australienne (~53°S). Ce site offre la particularité de présenter une série sédimentaire datée du Valanginien et relativement bien conservée. Une étude minéralogique et géochimique (à haute résolution temporelle) a été effectuée et comparée à l'ensemble des données géochimiques et minéralogiques existantes. Il s'agit plus particulièrement d'apporter de nouvelles données climatiques aux hautes latitudes, et de les comparer aux études antérieures afin de : (i) reconstruire les températures à l'échelle globale dans le but de discuter d'un gradient latitudinal de température et de (ii) compléter ces données par la reconstruction des conditions d'hydrolyses sur les continents, à l'échelle globale afin (iii) de mettre en évidence d'éventuelles ceintures climatiques au cours du Valanginien.

2. A high latitude record of the Weissert episode (Australia Northern margin ~53S): new insights from mineralogical and geochemical data and implications for a global palaeoclimatic reconstruction

Guillaume Charbonnier¹, Stéphanie Duchamp-Alphonse¹, Thierry Adatte², Jorge E. Spangenberg², Christophe Colin¹, Karl B. Föllmi²

¹ UMR CNRS 8148 Interactions et Dynamique des Environnements de Surface, Université Paris Sud XI, Bâtiment 504, 91405 Orsay, France.

² Institut des Sciences de la Terre, Quartier UNIL-Mouline, Bâtiment Géopolis, 1015 Lausanne, Switzerland.

Abstract

A high-resolution geochemical (C-isotopes) and mineralogical (clay minerals) study was performed on the ODP site 765C located in the Argo abyssal plain, along the Northwestern Australian margin (~53°S), during the Valanginian. The analyses obtained in this study are integrated to a compilation of published geochemical ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnite}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fish teeth}}$, TEX_{86}) and mineralogical (clay minerals) data from 23 sections, located in five depositional environments. In the selected sections, the diagenetic and authigenic overprints have previously been estimated and ruled out before any palaeoenvironmental interpretations. In this study we explore: (i) the distribution of the temperature and the weathering conditions at regional vs global scales; (ii) the latitudinal thermal gradients that existed during the Valanginian to (iii) highlight the main climatic belts that prevailed during the Valanginian. It appears that the $\delta^{18}\text{O}$ signal obtained on the bulk rock samples and the TEX_{86} signal reflect sea surface temperature whereas the $\delta^{18}\text{O}$ signal obtained on the belemnites represent deep seawater temperatures. Only clay mineralogical records that depended on hydrolysing conditions have been selected. Based upon the compiled clay mineralogy and palaeotemperature data, three major latitudinal belts are recognized during the Valanginian: (i) an arid palaeolatitudinal belt in the Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N), marked by stable hot (32–34°C) and arid conditions, (ii) a subtropical climatic belt in the Northwestern Tethyan margin (~25–30°N), marked by significant climatic changes with both warm and humid conditions during the C-isotope shift and cooler to drier conditions in the *Verrucosum* ammonite Zone; and (iii) a warm temperate palaeoclimatic belt in the high latitudes site (~53°S and ~40 to 70°N), marked by high temperature (24–28°C) and probably dry conditions. It appears that during the Valanginian, both: tectonic and orbital factors might control the distribution of the palaeoclimatic belts. The arid palaeoclimatic belt expressed in the Proto North Atlantic was probably induced by isolated basins linked to the specific palaeogeographic configuration, under the continuous influence of a strong thermohaline circulation. Extensive polar forest (i.e. vegetation) could induced positive feedbacks that could be responsible for stable and warm conditions in the high latitudes. At last, the expression of the orbital parameters in the low and mid latitudes might have played a significant role in the distribution of the subtropical belt in the Northwestern Tethyan margin.

Keywords: palaeotemperatures; latitudinal gradient; hydrolysing conditions; Valanginian; palaeoclimatic belt; global reconstruction.

In prep: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

1. Introduction

Historically the Cretaceous (145 ± 0.8 – 66 ± 0.05 Ma; Gradstein et al., 2012) has been considered as a period of equally warm conditions and has been defined as a model of “greenhouse” Earth (e.g. Frakes, 1979; Hallam, 1985). However in the last decade, numerous studies have documented several evidences of ice deposits and cooling episodes during this time interval (e.g. Kemper, 1987; Frakes and Francis, 1988; Weissert and Lini, 1991; Mutterlose et al., 2003; Bornemann et al., 2008). As an example, glendonites, dropstones and ice rafted debris that could be of Valanginian age, have been observed in Australian, Canadian and Siberian basins (e.g. Kemper and Schmitz, 1975; Price, 1999; Alley and Frakes, 2003; Price and Nunn, 2010). They reflect the substantial formation of polar ice at high latitudes (Price and Nunn, 2010). Particularly, during the Late Valanginian (*Verrucosum* ammonite Zone) the oxygen isotope signal recorded on belemnite rostra from Svalbard (65 – 70°N) document temperatures that range between 4 and 7°C , which might reflect transient glacial polar conditions (Ditchfield, 1997; Price and Nunn, 2010). In parallel, at low and mid-latitudes, short-term palaeoclimatic fluctuations have been documented over the Valanginian. They are particularly well expressed by a transition from humid (and probably warm) conditions during the Weissert (*Stephanophorus*–*Verrucosum* ammonite Zones) to drier and cooler conditions in the *Verrucosum* ammonite Zone (van de Schootbrugge et al., 2000; Pucéat et al., 2003; McArthur et al., 2007; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Barbarin et al., 2012; Westermann et al., 2013).

At last recently TEX₈₆ records obtained in the Proto North Atlantic and in Southern Tethyan oceans have provided temperatures as high as 32°C at 15 – 20°N and 26°C at 53°S , thus averring warm and stable sea-surface temperatures throughout the Valanginian (Littler et al., 2011). Thus, these authors re-evaluated the Earliest Cretaceous as a warm and stable period, and propose a lower latitudinal temperature gradient than today. They challenged data obtained in the last decade: the geochemical data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$) obtained at Svalbard, that document transient glacial polar conditions for high latitudes (Price and Nunn, 2010); and the geochemical ($\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$) and mineralogical (clay fraction) obtained in the Northwestern Tethyan margin, that highlight rapid palaeoclimatic changes (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Kujau et al., 2013; Westermann et al., 2013). Thus, the palaeoclimatic conditions that prevailed during the Valanginian are still under debate.

Despite the ongoing importance of the debate on the Valanginian climate variations, there are relatively few high-resolution studies that detail climatic changes at high latitudes during the

Valanginian (Ditchfield, 1997; Price and Nunn, 2010; Littler et al., 2011). More particularly, there are no study that detail the distribution of geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, TEX₈₆) and mineralogical (clay minerals) data in time and space during the Valanginian, in order to obtain a more complete view of the climate conditions during that time interval.

The aims of the study are (i) to provide new insights into Valanginian climatic conditions at high latitudes, and (ii) compare the results to previous studies in order to discuss regional vs global climate conditions. The purpose is more precisely to (i) reconstruct palaeotemperature conditions at a global scale, and discuss the resulting latitudinal temperature gradient, and (ii) complement the palaeotemperature data with palaeohumidity records to identify the main palaeoclimatic belts that prevailed during the Valanginian. This study is based upon new geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and mineralogical (clay minerals) data from the ODP site 765C located in the Argo abyssal plain along the Northwestern Australia margin ($\sim 53^\circ\text{S}$). These data are compared to published-geochemical and mineralogical data from 23 localities.

2. Geological setting

Published and new geochemical and mineralogical data from the Valanginian stage have been compiled from 23 sections (Fig. 1; Table 1). These sections are located in five depositional environments at various palaeolatitudes as exposed below (Table 1) (Fig. 1).

2.1. Southern Arctic Ocean (~ 65 – 70°N)

The Southern Arctic Ocean is represented by 4 sections, located at ~ 65 – 70°N : (i) the Festningen and Janusfjellet sections that outcrop at Svalbard (Price and Nunn, 2010) and two sections from the Yatria Rivers that are observed in the Sub Arctic Ural Mountains, which correspond to the southern extension of the boreal-Arctic sea (Price and Mutterlose, 2004) (Fig. 1).

The Festningen and Janusfjellet sections are represented by silicoclastic sediments (shales, siltstones, and sandstones) deposited in a shallow epicontinental sea (Dypvik et al., 1991). The temporal framework is well defined by ammonoids according to the boreal biostratigraphic scheme. The sections are represented by sediments deposited during the Bathonian–Hauterivian time interval (Zhakharov et al., 1997; Price and Nunn, 2010). Belemnites and glendonites occurred in these sedimentary sequences (Ditchfield, 1997; Price and Nunn, 2010).

The sections observed in the Yatria River consist of dark grey to green glauconite sands, which contain abundant ammonites, belemnites and numerous fragments of bivalves.

Table 1: Geochemical and mineralogical data set compilation
A) Geochemical data

Basin	Section	Latitude	Depositional environment	Location	Lithology	Analyses	References
Svalbard	Festningen and Janusfjellet	~65-70°N	shallow epicontinental sea	southern margin of Arctic ocean	shales, siltstones and sandstones	belemnites	Ditchfield, 1997
Svalbard	Festningen and Janusfjellet	~65-70°N	shallow epicontinental sea	southern margin of Arctic ocean	shales, siltstones and sandstones	belemnites	Price and Nunn, 2010
Sub Arctic Ural Mountains	Yatria River 1	~60-65°N	epicontinental sea	southern extension of the Boreal-Arctic sea	dark green glauconic sands	belemnites	Price and Mutterlose, 2004
Sub Arctic Ural Mountains	Yatria River 2	~60-65°N	epicontinental sea	southern extension of the Boreal-Arctic sea	dark green glauconic sands	belemnites	Price and Mutterlose, 2004
Yorkshire	Speeton	~40-45°N	epicontinental sea	southeastern of the North Sea Basin	clay formation, calcareous mudrocks	belemnites	Price et al., 2000
Yorkshire	Speeton	~40-45°N	epicontinental sea	southeastern of the North Sea Basin	clay formation, calcareous mudrocks	belemnites	McArthur et al., 2004
Proto-North Sea Basin	Northern Germany	38°N	shallow marin	proto-North sea Basin	terrigenous brackish	belemnites	Podlaha et al., 1998
Közöskút Basin	HK-12 (Hungary)	30-35°N	shallow epicontinental sea	southern passive margin of the Neotethys ocean	cherty-marl with nodular limestone	bulk rock	Fozy et al., 2010
Vocontian Basin	composite section	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	belemnites	van de Schootbrugge et al., 2000
Vocontian Basin	Angles	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	bulk rock	Duchamp-Alphonse et al., 2007
Vocontian Basin	composite section	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	belemnites	McArthur et al., 2007
Vocontian Basin	La Charce	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	benthic fish teeth	Barbarin et al., 2012
Vocontian Basin	Orpierre	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	bulk rock	Charbonnier et al., in prep
Jurassian platform	Ardeche, Jura, Gard	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	limestone	planktonic fish teeth	Pucéat et al., 2003
West Galicia Margin	Site 638	~25°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	gray laminated marlstone, silty claystone turbidite	bulk rock	Kessels et al., 2006
Umbria Marche Basin	composite section	~25°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	white to gray pelagic limestone	bulk rock	Sprovieri et al., 2006
Continental rise Cape Hatteras	Site 603B	~17°N	pelagic setting	proto North Atlantic ocean	laminated and bioturbated pelagic limestones	TEX86, SSTs	Littler et al., 2011
Blake Bahama Basin	Site 534A	~15°N	pelagic setting	proto North Atlantic ocean	laminated and bioturbated pelagic carbonates	TEX86, SSTs	Littler et al., 2011
Gulf of Mexico	Site 535	~15°N	pelagic setting	proto North Atlantic ocean	limestone and marly limestone	bulk rock	Kessels et al., 2006
Gascoyne and Cuvier abyssals plains	Site 766A	~53°S	abyssal plain	northwestern margin of Australia	varicolored pelagic claystone and nannofossil chalk	TEX86, SSTs	Littler et al., 2011
Argo abyssal plain	Site 765C	~53°S	abyssal plain	northwestern margin of Australia	pelagic claystone and nannofossil chalk	bulk rock	This study
Eromanga Basin	Petermorra Creek section	65-70°S	epicontinental sea	restricted Australia seaway	dark grey to black mudrock	belemnites	De Lurio and Frakes, 1999

B) Mineralogical data

Basin	Section	Latitude	Depositional environment	Location	lithology	Analyses	References
Jurassian platform	Malleval	25-30°N	epicontinental sea	Northern Tethyan shelf	limestone and marly limestone	clay <2µm fraction	Westermann et al., submitted
Vocontian Basin	Angles	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	clay <2µm fraction	Duchamp-Alphonse et al., 2011
Vocontian Basin	Orpierre	25-30°N	epicontinental sea	Northwestern tethyan margin	marl-limestone alternations	clay <2µm fraction	Charbonnier et al., in prep
Lombardian Basin	Capriolo	~25°N	pelagic setting	Northern Tethyan shelf	micrite limestone some chert and marl	clay <2µm fraction	Westermann et al., 2013
Lombardian Basin	Breggia	~25°N	pelagic setting	Northern Tethyan shelf	micritic limestone with chert	clay <2µm fraction	Westermann et al., 2013
Continental rise Cape Hatteras	Site 603B	~17°N	pelagic setting	proto North Atlantic ocean	laminated and bioturbated pelagic limestones	clay <2µm fraction	Huff, 1993
Blake Bahama Basin	Site 534A	~15°N	pelagic setting	proto North Atlantic ocean	laminated and bioturbated pelagic carbonates	clay <2µm fraction	Chamley et al., 1983
Gulf of Mexico	Site 535	~15°N	pelagic setting	proto North Atlantic ocean	limestone and marly limestone	clay <2µm fraction	Debrabant et al., 1984
Argo abyssal plain	Site 765C	~53°S	abyssal plain	northwestern margin of Australia	pelagic claystone and nannofossil chalk	clay <2µm fraction	This study

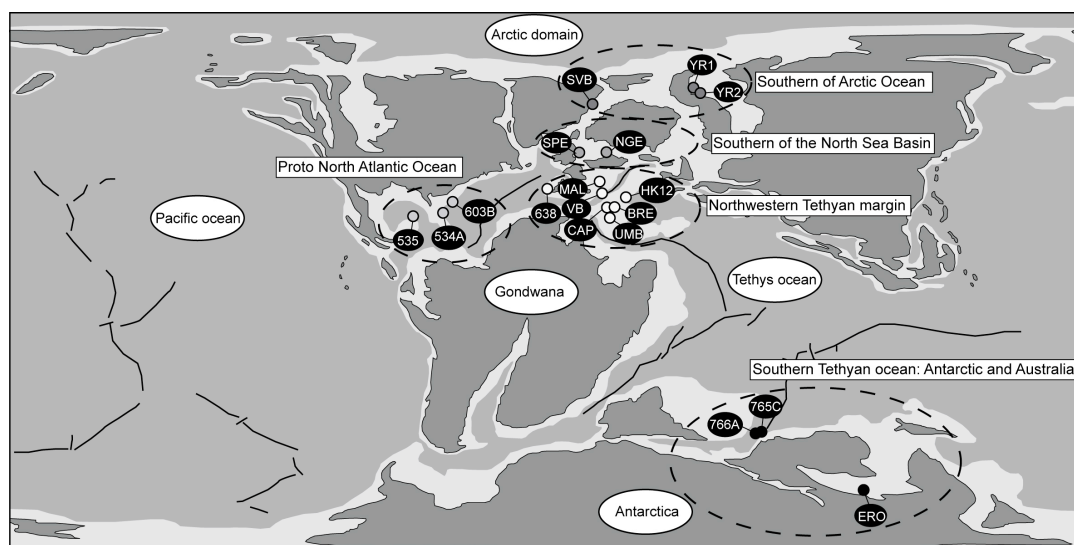


Fig. 1: World palaeogeographic map during the Early Cretaceous (modified after [Blakey, 2006](#)). Locations of the studied sections in five depositional environments at several palaeolatitudes (see text for details). Dark grey circles correspond to the sections in the Southern of Arctic Ocean (~60–70°N), grey circles are related to the sections and the borehole from the Southern of the North Sea Basin (~38–45°N), white circles represent at the sections and holes in the Northwestern Tethyan margin (~25–35°N), light grey circles document the holes in the Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N), and black circles highlight the sections and holes in the Southern Tethyan Ocean (~53–70°S). SVB=Svalbard, YR=Yatria River, SPE=Speeton, NGE=Northern Germany, MAL=Malleval, VB=Vocontian Basin, CAP=Capriolo, UMB=Umbria Marche Basin, BRE=Breggia, and ERO=Eromanga Basin.

The temporal framework is well defined by an ammonoid biostratigraphic study that is coupled with dinoflagellate cyst investigations ([Golbert et al., 1975](#); [Lebedeva and Nikitenko, 1999](#)). It appears that the sections are represented by sediments deposited during the Late Volgian–Early Hauterivian time interval.

2.2. Southern area of the North Sea Basin (~38–45°N)

The Southern area of the North Sea Basin, at a palaeolatitude ~38–45°N, is represented by the Speeton section, in the Yorkshire; and the “Northern Germany Site” ([Mutterlose, 1992a](#)), in the polish corridor (Fig. 1). They represent a direct seaway between the Arctic Sea and the Tethys ([Smith et al., 1994](#)).

The section of Speeton, is located at a palaeolatitude of ~40–45°N. The temporal framework is well defined by calcareous nannofossil and ammonoid biostratigraphies according to the standard boreal scheme ([Rawson et al., 1978](#)). The Volgian–Hauterivian sedimentary succession is composed of marine claystones and calcareous mudrocks, that include belemnites, ammonites and bivalves ([Rawson et al., 1978](#)). The section is rather condensed. As a consequence the Upper Valanginian is absent ([McArthur et al., 2004](#)).

Numerous belemnite rostra have been collected in the Northern of Germany at a palaeolatitude of ~38–42°N (i.e. in the proto-North Sea Basin)

([Podlaha et al., 1998](#)). They are biostratigraphically well dated by ammonoids ([Podlaha et al., 1998](#)).

2.3. Northwestern Tethyan margin (~25–35°N)

The Northwestern Tethyan margin is represented by the Vocontian Basin (Orpierre, La Charce, and Angles sections), the Umbria Marche Basin (a composite section), the Lombardian Basin (Breggia and Capriolo sections), the Kőzöskút Basin (HK12 section), the Jurassic platform (Vercors, Malleval section) and the West Galicia margin (ODP site 638) (Fig. 1).

The Vocontian Basin is located at a paleolatitude of 25–30°N. This epicontinental basin, characterized by a few hundred meters in depth, was bordered by carbonate platforms ([Donze, 1979](#)). During the Valanginian, the Orpierre, La Charce, and Angles sections are composed of hemipelagic marl-limestone alternations well dated by ammonoids, calcareous nannofossils and/or calpionellids, according to the Mediterranean biostratigraphic scheme (e.g. [Allemann and Remane, 1979](#); [Bulot and Thieuloy, 1994](#); [Gardin et al., 2000](#); [Reboulet et al., 2011](#)).

The Lombardian and the Umbria Marche Basins located at a palaeolatitude of ~25°N represent two major rift related basins of the Mesozoic Tethys ([Weissert and Bernoulli, 1985](#)). The temporal framework of the sections selected in these basins, is well defined by ammonoid and calcareous nannofossil biostratigraphies (according to the Tethyan standard scheme), and by magnetostratigraphy ([Lini et al., 1992](#); [Channell et](#)

al., 1993; Bersezio et al., 2002). The Lower Cretaceous sediments of the Breggia and Capriolo sections (Lombardian Basin) consist of distal, pelagic white grey limestones intercalated with chert nodules (Lini et al., 1992). The pelagic composite section from the Umbria Marche Basin (Late Berriasian–Early Barremian) is characterized by the alternation of well-bedded limestones and cherty layers (Sprovieri et al., 2006).

The Mesozoic stratigraphic sequence of the Kőzöskút Basin is deposited on the southern passive margin of the Neotethys. The HK12 section in the southwestern part of the central Bakony Mountains is located at a palaeolatitude of ~30–35°N. The temporal framework is defined by ammonoids according to the standard biostratigraphic Tethyan scheme (Fozy et al., 2010). The Valanginian part of the succession is dominated by cherty-marl with nodular limestones containing abundant ammonites and belemnites (Fozy et al., 2010).

The Jurassic platform is located at low palaeolatitudes (~25–35°N) (Scotese et al., 1988). It is represented by the Mallevall section and additional fish teeth samples, collected in Ardeche, Jura and Gard (Pucéat et al., 2003). The temporal framework of the selected section/samples is well defined by ammonoids according to the standard Tethyan scheme (Pucéat et al., 2003). At Mallevall, the lithology is mainly represented by limestones (in the *B. campylotoxus*–*S. verrucosum* ammonite Zones; Westermann et al., 2013).

The West Galicia Margin is located at ~25°N in the northwestern part of the Iberian Peninsula. In the ODP holes 638B and C, the temporal framework is well defined by calcareous nannofossils according to the standard zonation scheme of the Tethyan realm (NK–NC zonation; Bralower et al., 1989; Kessels et al., 2006). The sediments of Valanginian–Hauterivian age consist of claystones with arkosic sandstones, siltstones, and minor amounts of marlstones (Boillot et al., 1987).

2.4. Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N)

The Proto North Atlantic Ocean is illustrated by the DSDP holes 534A, 535, and 603B (Fig. 1). The DSDP hole 603B (continental rise Cap Hatteras), is located at a palaeolatitude of ~17°N; the DSDP holes 534A (Blake Bahama Basin), and 535 (Gulf of Mexico) are located at a palaeolatitude of ~15°N (Bornemann and Mutterlose, 2008). Sequences of Upper Berriasian–Lower Hauterivian are well dated by calcareous nannofossils (NK–NC standard Tethyan Zonation; after Bralower et al., 1989) and by magnetostratigraphy (Bornemann and Mutterlose, 2008). The sedimentary series represent a pelagic setting in which laminated and bioturbated carbonates alternate with mudstones (Frank et al., 1999; Bornemann and Mutterlose, 2008).

2.5. Southern Tethyan Ocean: Antarctic and Australian margins (~53–70°S)

The Southern Tethyan Ocean is represented by the Eromanga Basin (Petermorra Creek section) and the Gascoyne abyssal plains (ODP hole 766A) (Fig. 1).

The Eromanga Basin (Central Australia) is located at a palaeolatitude of ~65–70°S (Frakes and Francis, 1988). During the Early Cretaceous it corresponds to a restricted epicontinental seaway (Frakes and Francis, 1988). The sedimentary series at Petermorra Creek consists of dark grey to black mudrocks with belemnites and glendonites (De Lurio and Frakes, 1999). Cretaceous specimens are limited to the Valanginian–Albian time interval (De Lurio and Frakes, 1999).

ODP holes 766A is located in the Australian margin, in the Gascoyne abyssal plain, at a palaeolatitude ~53°S (Gradstein et al., 1990). This abyssal plain was initiated during the Late Jurassic–Early Cretaceous by a rifting along the Australian northwestern margins (Gradstein et al., 1990). The sedimentary sequence is composed of claystones and sandy to clayey siltstones with laminated or bioturbated deposits. The age model of the ODP hole 766A is based upon a magnetostratigraphy study that is supported by the biostratigraphic scheme obtained in the ODP site 765 (Baumgartner et al., 1992; Kaminski et al., 1992; Mutterlose, 1992b). A Late Valanginian–Hauterivian age is documented for the sequence (Gradstein et al., 1990).

3. Material and methods

This study is based on a set of published and unpublished geochemical and mineralogical data. The new data have been obtained on the hole 765C (leg 123; 60R–55R core interval) located in the Southern Tethyan Ocean (~53°S), from the Argo abyssal plain (northwestern Australia).

3.1. The ODP hole 765C

3.1.1. Material

ODP holes 765C located in the Australian margin, is very close to the hole 766C, in the Argo abyssal plain at a palaeolatitude ~53°S (Gradstein et al., 1990). The lithology and the compiled biostratigraphy of the Hole 765C (60R–55R, leg 123) are provided in Fig. 2. The dinocysts, benthic foraminifera, radiolarian, and calcareous nannofossil biostratigraphies, coupled with magnetostratigraphic studies testify for a Late Berriasian–Early Hauterivian age for the sequence (Baumgartner et al., 1992;

Kaminski et al., 1992; Mutterlose, 1992b) (Fig. 2). Particularly, the lithological succession of the 60R–55R-core interval is dominated by two major units: (i) the Berriasian to Lower Valanginian interval that is dominated by brown-red silty claystones, and altered volcanic ash layers; and (ii) the Valanginian to Hauterivian sediments that consist of calcareous (nannofossils bearing) turbiditic claystone and calcareous mixed sediment. It is intercalated with claystones, radiolarites and rhodochrosite bearing sediments (Ludden et al., 1990). Turbidites were derived from deep parts of the continental margin, as indicated by pelagic biogenic components. They are composed of relatively fine grained and do not contain older reworking material (Dumoulin, 1992). In addition smarl turbidites have a relatively low “diagenetic potential” (Dumoulin, 1992).

3.1.2. Methods

3.1.2.1. Carbon and oxygen stable isotopes

Carbon and oxygen isotope analyses were performed on aliquots of 71 powdered bulk rock samples in the stable isotope laboratory of the ISTE-UNIL at the University of Lausanne (Switzerland), using a Thermo Fisher Scientific (Bremen, Germany) Gas Bench II carbonate preparation device connected to a Delta Plus XL isotope ratio mass spectrometer (Révész and Landwehr, 2002). The CO₂ extraction was done at 70°C. The stable carbon ratios were reported in the delta (δ) notation as the per mil (‰) deviation relative to the Vienna Pee Dee belemnite standard (VPDB). Analytical uncertainty (2 σ), monitored by replicate analyses of the international calcite standard NBS-19 and the laboratory standard Carrara Marble was not greater than $\pm 0.05\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$.

3.1.2.2. Clay mineralogy

A total of 103 samples were prepared for the clay mineralogy analyses at the laboratory IDES (“Interaction et Dynamique des Environnements de Surface”, University of Paris Sud XI). Samples were treated with diluted acetic acid (CH₃COOH) and hydrogen peroxide (H₂O₂) to remove carbonate and organic matter. Clay defloculation was done by successive washing in distilled water. The <2 μm clay fraction was then separated from the bulk samples by settling according to the Stoke’s law (Galehouse, 1971). The selected fraction was then pipetted and deposited on a glass plate. Three X-ray diagrams were measured using a PANalytical Diffractometer: one after air drying, one after ethylene glycol solvation for 24h and one after heating at 490°C for 2h. Clay minerals were identified based on the position of the (001) series of basal reflections on the curve with the MacDiff software (Petschick, 2000)

using the main X-ray diffraction peaks of each minerals (mixed-layered illite/smectite: 16.9 Å; illite : 10 Å and Kaolinite/Chlorite : 7 Å). Relative proportions of Kaolinite and Chlorite were determined from the ratio of 3.57/3.54 Å peak areas. Measurements of illite layers in mixed-layered (I/S) were performed following the procedure of Moore and Reynolds (1997). Analytical uncertainties are not greater than 5 %. These analyses were added to the compiled dataset, as described below (Table 1).

3.2. Geochemical and mineralogical dataset compilation

In recent years the number of studies focusing on the climatic conditions during the Valanginian increased. Thus, numerous geochemical and mineralogical data exist and spread over various palaeolatitudes (i.e. from $\sim 70^\circ\text{N}$ to $\sim 70^\circ\text{S}$). In the therein study a compilation of biostratigraphically well-constrained $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and TEX₈₆ data is presented for the first time for the whole Valanginian (Table 1A). This dataset compilation lays on: i) belemnites $\delta^{18}\text{O}$ data (Ditchfield, 1997; Podlaha et al., 1998; De Lurio and Frakes, 1999; Price et al., 2000; van de Schootbrugge et al., 2000; McArthur et al., 2004; Price and Mutterlose, 2004; McArthur et al., 2007; Price and Nunn, 2010), ii) fish teeth $\delta^{18}\text{O}$ data (Pucéat et al., 2003; Barbarin et al., 2012), iii) bulk-rock $\delta^{18}\text{O}$ data (Kessels et al., 2006; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Fozy et al., 2010; Charbonnier et al., in prep), and iv) TEX₈₆ analyses (Littler et al., 2011).

It has been complemented by a sizeable dataset of biostratigraphically well-constrained clay mineral analyses (Table 1B). The published mineralogical data have been obtained by X-ray diffractometer analyses on the <2 μm fraction of the sediments (Chamley et al., 1983; Debrabant et al., 1984; Huff, 1993; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep).

4. Results

4.1. The ODP hole 765C

4.1.1. Carbon and oxygen stable isotopes

The carbon isotope signal of the ODP hole 765C is reported in Fig. 2. The $\delta^{13}\text{C}$ values vary between -2.49 and 1.54‰ (Fig. 2). Four units (named 1 to 4) are recognized in the carbon isotope profile, defining a pattern useful for correlations and stratigraphic purposes. At the base of the section, the first unit (Upper Berriasian–Lower Valanginian) is characterized by low and stable $\delta^{13}\text{C}$ values (around -2.40‰). The Unit 2 (Valanginian) corresponds to the

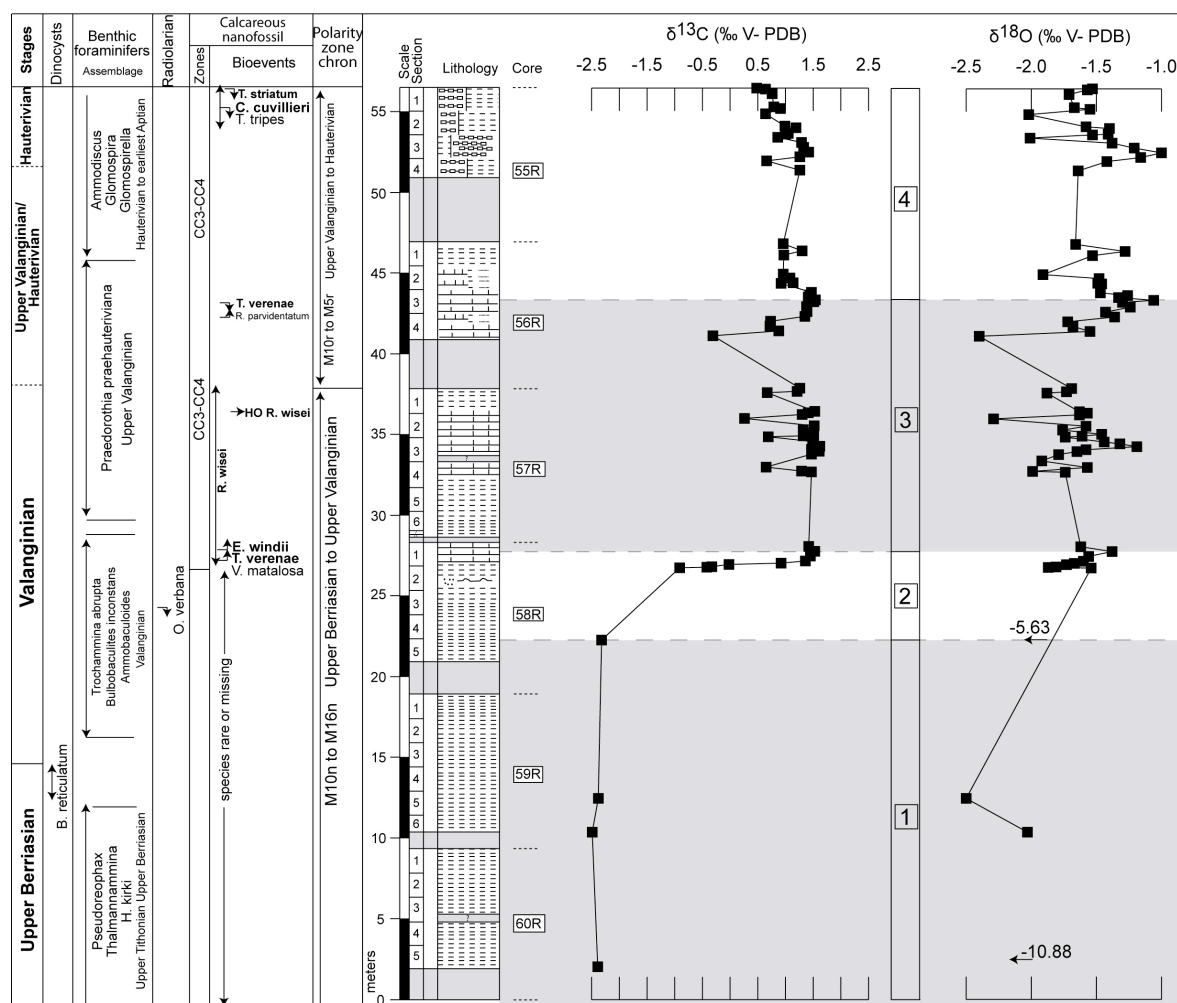


Fig. 2: Biostratigraphic and lithological schemes of the Upper Berriasian to the Lower Hauterivian interval in the ODP site 765C (Northwestern Australian margin, ~53°S). This hole is characterized by brown-red silty claystones that are plotted against (i) benthic foraminifera, radiolarian, and calcareous nannofossil biostratigraphic scheme and polarity zone chrons (Baumgartner et al., 1992; Kaminski et al., 1992; Mutterlose, 1992b) and (ii) bulk rock carbon and oxygen isotope profiles (This study). Periods 1 to 4 are highlighted according to the geochemical signal (see text for details).

positive C-isotope excursion in a strict sense with values ranging from -2.3 to 1.5‰ (amplitude 3.85‰). The unit 3, that ranges between the FO and the LO of the calcareous nannofossil *T. verenae* is marked by rather scattered values ranging from 0.5 to 1.54‰. However, long-term trends highlight an interval of relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values (between 1.53 and 1.54‰). The unit 4 that corresponds to the uppermost part of the section (Upper Valanginian–Lower Hauterivian), is characterized by a decreasing trend of the $\delta^{13}\text{C}$ values (from 1.54 to 0.48‰).

The oxygen isotope signal of the ODP hole 765C is reported in Fig. 2. The $\delta^{18}\text{O}$ values are rather scattered varying between -10.88 and -1.00‰. Particularly, two samples depict light values: in the Berriasian (-10.88‰) and the Lower Valanginian (-5.63‰). However, long-term trends can be highlighted. The Berriasian–Valanginian time interval (units 1 and 2) is represented by relatively low $\delta^{18}\text{O}$, with an average of -3.9‰. The Valanginian–Hauterivian time interval (units 3 and 4) is characterized by relatively scattered but high $\delta^{18}\text{O}$

values (average of -1.8‰). Three major peaks may be highlighted: around the HO of the calcareous nannofossil *R. wisei* (with a maximum value of -1.2‰); at the *T. verenae* LO (values of -1.1‰); and right before the LO of *C. cuvillieri* (maximum value of -1.0‰).

4.1.2. Clay mineralogy

During the Upper Berriasian–Lower Hauterivian, clay minerals identified in the fraction <2 μm mainly include mixed-layered illite/smectite (I/S) and illite. Accessory minerals (<2%) such as chlorite and kaolinite are present but will not be discussed further (Fig. 3).

The mineralogical assemblage is largely dominated by mixed-layered I/S ranging from 82 to 99% of the total clay fraction, with an average of 93%. Only one significant decrease (higher than 5%) of the mixed-layered I/S content may be remarked at the base of the section (Upper Berriasian, unit 1).

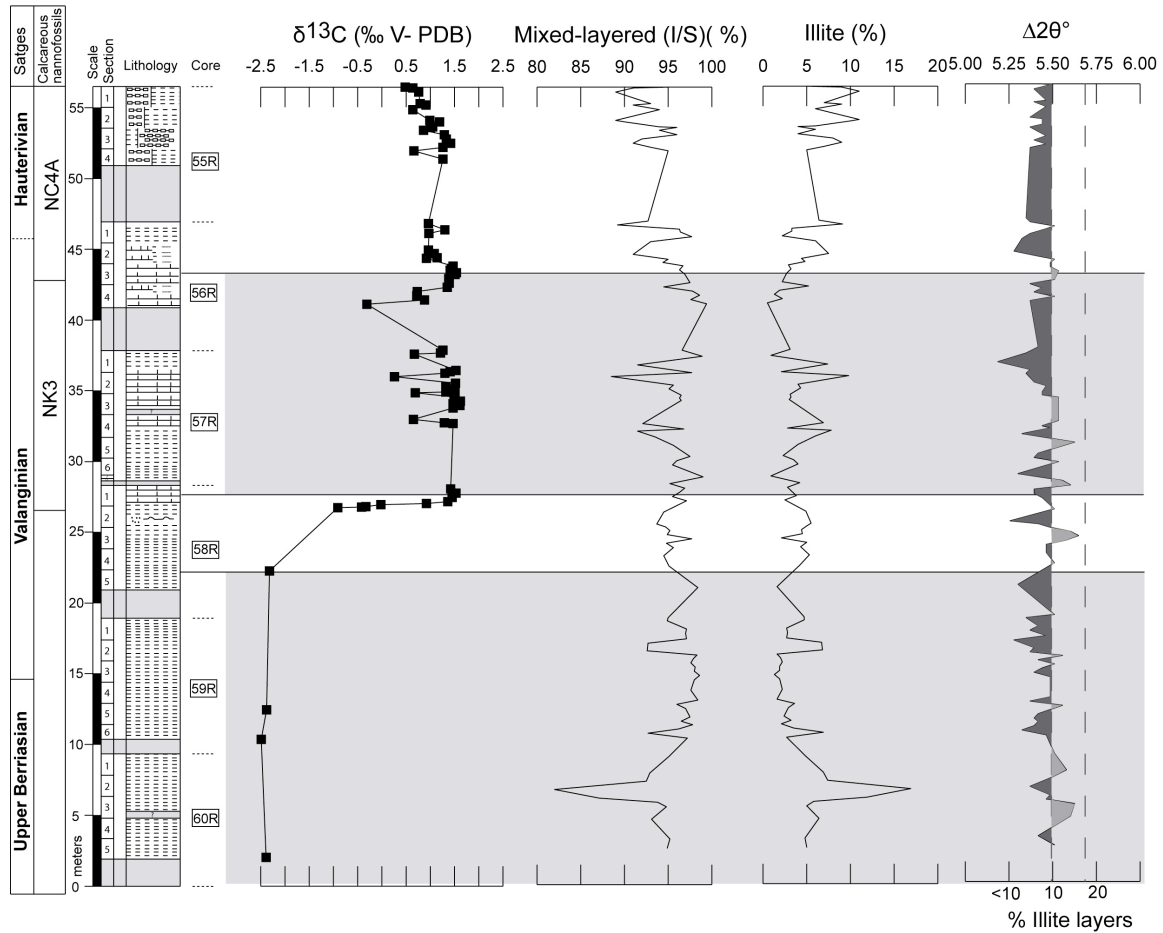


Fig. 3: Mineralogical data (clay minerals) of the ODP site 765C (relative %) are plotted against the lithological column, the biostratigraphy and the carbon isotope signal from the Upper Berriasian to the Lower Hauterivian. Measurements of illite layers in the mixed-layered I/S ($\Delta 2\theta^\circ$) were performed following the procedure of [Moore and Reynolds \(1997\)](#). Periods 1 to 4 are documented according to the geochemical signal (see text for details).

The calculation of the illite layer percentages, in the mixed-layered I/S, documents large amount of smectite (>83%).

4.2. Geochemical and mineralogical dataset compilation

4.2.1. Geochemical data

4.2.1.1. The $\delta^{13}\text{C}$ signal: a global correlation tool

Samples of the database were obtained on biostratigraphically well-constrained sections (see paragraph 2). However depending on the palaeolatitude of the sections, the zonal scheme is based either on the Tethyan standard zonation, either on the boreal or sub-boreal standard zonations ([Bralower et al., 1989](#); [Bown et al., 1998](#)). Such biozonation scheme is helpful to determine the age of the studied sections (in our case: Valanginian). However, it appears difficult to correlate the sections with a high-resolution step. At that point chemostratigraphy is useful. During the Valanginian

interval, a major positive excursion of $\delta^{13}\text{C}$ (amplitude: 1.5–2.5‰), is recorded worldwide (e.g. [Cotillon and Rio, 1984](#); [Lini et al., 1992](#); [Channell et al., 1993](#); [Föllmi et al., 1994](#); [Adatte et al., 2001](#); [Erba et al., 2004](#); [Gröcke et al., 2005](#); [Kuhn et al., 2005](#); [Duchamp-Alphonse et al., 2007](#); [Nunn et al., 2010](#); [Charbonnier et al., 2013](#)). For the first time, such a positive carbon isotope excursion is recorded and well expressed in high latitudes in the southern Hemisphere (~53°S). It has been correlated with the C-isotope curves previously obtained in the Northwestern Tethyan margin (Vocontian Basin: Orpierre and Angles sections; Lombardian Basin: Breggia section; Helvetic platform: Alvier section) ([Föllmi et al., 1994](#); [Bersezio et al., 2002](#); [Duchamp-Alphonse et al., 2007](#); [Charbonnier et al., 2013](#)), the Proto North Atlantic Ocean (Blake Bahama Basin: site 534A) ([Bornemann and Mutterlose, 2008](#)), or the Southern area of the Arctic Ocean (Sub Arctic Ural Mountains: Yatria River section) ([Price and Mutterlose, 2004](#)) (Fig. 4). Thus, in detail according to the $\delta^{13}\text{C}$ profile four units can be well defined: (i) unit 1 represented by the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values in the Lower Valanginian, (ii) unit 2, characterized by the positive carbon isotope excursion in the strict sense in

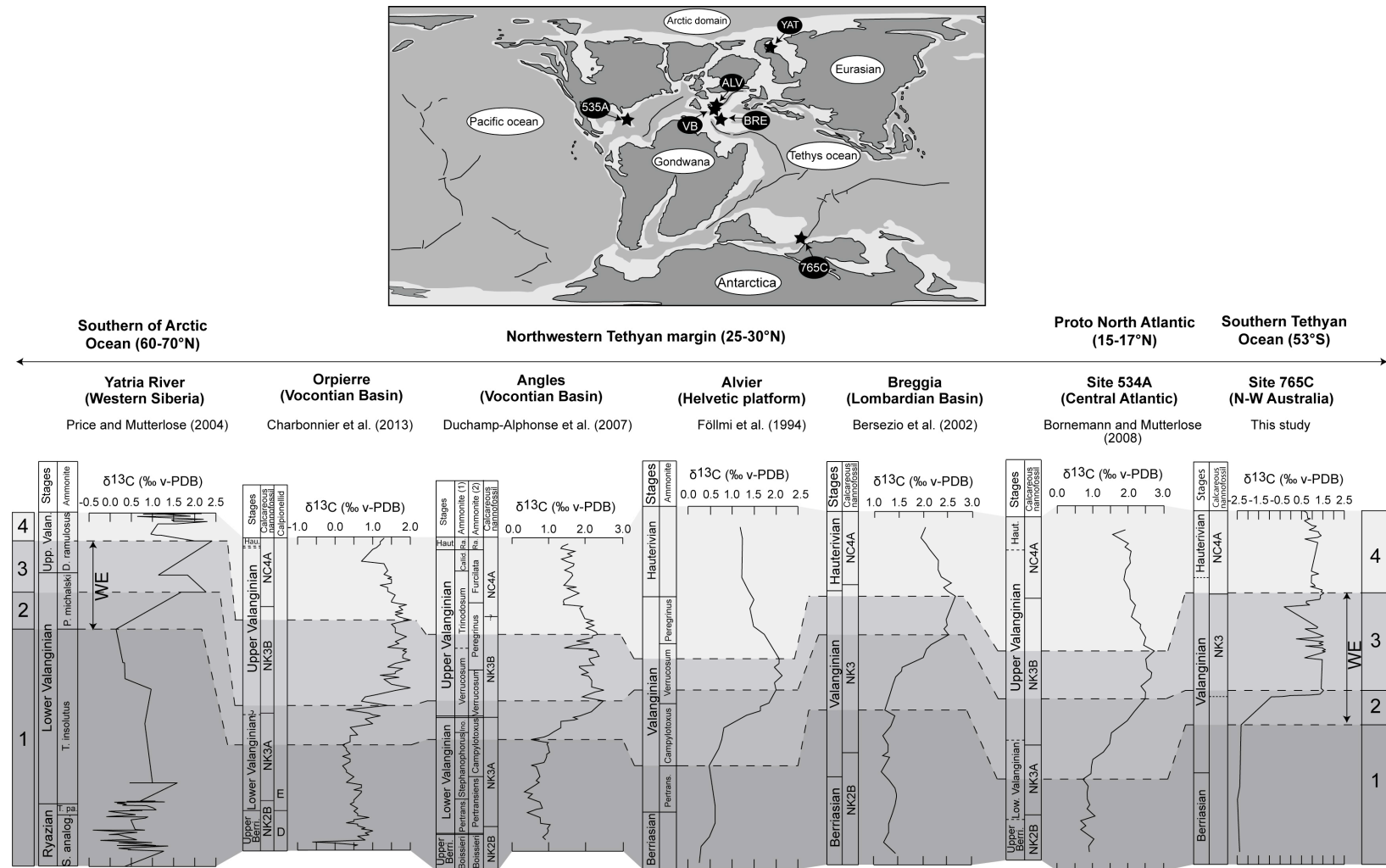


Fig. 4: Biostratigraphy, $\delta^{13}\text{C}$ record, and locations of the ODP site 765C correlated with Orpierre (Charbonnier et al., 2013), Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2007), Alvier (Föllmi et al., 1994) and Breggia (Bersezio et al., 2002) in the Northwestern Tethyan margin; site 534A (Bornemann and Mutterlose, 2008) in the Proto North Atlantic Ocean; and Yatria River (Price and Mutterlose, 2004) in the Southern of Arctic Ocean. The four grey areas indicate the $\delta^{13}\text{C}$ correlation in each section (see text for details). The grey area 2 and 3 indicates the stratigraphic extent of the Weissert episode (WE). Note the specific biostratigraphic zonal schemes adopted for each section (see paragraph 2 for details). In the Vocontian Basin, at Angles the ammonite zonation after Bulot and Thieuloy (1994) and Reboulet et al. (2011) are reported (1 and 2 respectively). Upper Berri. = Upper Berriasian, Haut. = Hauterivian, Pertrans. = Pertransiens, Ino. = Inostranewi, Callid. = Callidiscus, Rad. = Radius, Upp. Valan. = Upper Valanginian.

the Lower–Upper Valanginian boundary, (iii) unit 3 that document a rather irregular rise of the $\delta^{13}\text{C}$ values in the Upper Valanginian, and (iv) unit 4 represented by a progressive decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ values in the top of the Upper Valanginian (Fig. 4).

4.2.1.2. The $\delta^{18}\text{O}$ and TEX_{86} signals: a possible palaeothermometer?

A compilation of $\delta^{18}\text{O}$ (fish teeth, belemnites, bulk rock) and TEX_{86} data from 20 sections, located in five depositional environments (Table 1A), is presented in Fig. 5. To easily described the geochemical trends, a moving average curve have been obtained for each location and reported in Fig. 5 (red curve).

In the Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N), the $\delta^{18}\text{O}$ values dataset lays on 27 $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ data (green background, Fig. 5) (Kessels et al., 2006) and 29 TEX_{86} data (yellow background, Fig. 5) (Littler et al., 2011). The isotopic values obtained on the bulk rock samples range between -4.8 and -2.8‰ (Golf of Mexico, hole 535, Kessels et al., 2006). During the Lower Valanginian, the moving average curve highlights rather constant $\delta^{18}\text{O}$ trends around -3.5‰. It depicts an abrupt decreasing trend (from -3 to -4.5‰) in the Upper Valanginian (NK3B nannofossil Subzone) that is followed by a long-term increasing trend (to -2.9‰) at the base of the NC4A nannofossil Subzone (Fig. 5). To the opposite the TEX_{86} values obtained in the Blake Bahama Basin and in the Continental Rise Cape Hatteras (holes 534A, 603B) are rather stable varying from 0.87 to 0.95 (Littler et al., 2011).

In the Northwestern Tethyan margin (~25–30°N), the geochemical compilation lays on (i) 632 $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ data (green background, Fig. 5) (Kessels et al., 2006; Sprovieri et al., 2006; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Fozy et al., 2010; Charbonnier et al., in prep), (ii) 89 $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ data (blue background, Fig. 5) (van de Schootbrugge et al., 2000; McArthur et al., 2007), and (iii) 20 $\delta^{18}\text{O}_{\text{fish-teeth}}$ data (red background, Fig. 5) (Pucéat et al., 2003; Barbarin et al., 2012). Throughout the Valanginian, the $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on the bulk-rock samples are rather scattered ranging from -4.2 to -0.9‰. However long-term trends can be highlighted. In the Lower Valanginian (*Pertransiens–Campylotoxus* ammonite Zones) the moving average curve of the oxygen isotope values is rather stable, ranging from -3.2 to -1.5‰, with an average of -2.0‰. Interestingly, the most striking pattern are observed in the *Campylotoxus–Verrucosum* Zone (i.e. during the positive C-isotope shift). They are represented by a remarkable decreasing trend in the $\delta^{18}\text{O}$ moving average curve (from -1.9 to -2.9‰ at the *Pertransiens–Campylotoxus* Zones transition), followed by a significant increasing trend during the *Verrucosum* ammonite Zone (up to 2‰). The *Peregrinus–Furcillata* ammonite Zones are

characterized by the most scattered $\delta^{18}\text{O}$ values of the section, varying between -3.5 and -0.9‰. Such a distribution is reflected in the $\delta^{18}\text{O}$ moving average curve that depicts multiple short-term variations.

Focusing on the moving averages, the shape of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ curve match well the shape of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ curve. Particularly, they are represented by a significant decreasing trend (from 0.1 to -0.3‰) at the *Campylotoxus–Verrucosum* Zone transition (including the positive $\delta^{13}\text{C}$ shift), followed by an increasing trend (to 0.2‰) in the *Verrucosum* Zone. Remarkably, the averages $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on the bulk-rock samples are systematically ~2.5‰ lower than the average $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ values (Fig. 5). Throughout the Valanginian, the $\delta^{18}\text{O}$ obtained on the fish teeth samples are very limited and highly scattered, ranging from 19.3 to 22.7‰. Focusing on the moving averages, two trends are recognized: a long-term decreasing trend (from 20.1 to 22.1‰) during the *Pertransiens–Campylotoxus* ammonite Zone, followed by a slight increasing trend (to 21.8‰) in the *Verrucosum–Furcillata* ammonite Zones.

In the Southern area of the North Sea (~38–45°N), the dataset compilation is based on 47 $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ data (blue background, Fig. 5) (Podlaha et al., 1998; Price et al., 2000; McArthur et al., 2004). The isotopic values obtained on belemnites range between -1.6 and 0.6‰. During the Lower Valanginian, the long-term trends of the moving average $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ curve show rather stable values (from -1.0 to 0‰). The Upper Valanginian is marked by a significant decreasing trend (up to -1.6‰), which is followed by increased values (from -1.7 to 0.5‰) (Fig. 5).

In the Southern Arctic Ocean (~60–70°N), the isotopic dataset lays on 187 $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ data (blue background, Fig. 5) (Price and Mutterlose, 2004; Price and Nunn, 2010). The $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on belemnites are rather scattered ranging from -2.9 and 1.3‰. From the Lower Valanginian to the base of the Upper Valanginian, the moving average curve highlights rather constant trend varying between 0 and 0.5‰. The Upper Valanginian is marked by a drastic decrease (from 0.5 to -1.9‰), and a significant long-term increasing trend (up to 0.5‰) of the isotopic signal in the top of the Valanginian.

In the Southern Tethyan Ocean (~53°S), the $\delta^{18}\text{O}$ values dataset lays on 69 $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ data (green background, Fig. 5, This study) and 8 TEX_{86} data (yellow background, Fig. 5) (Littler et al., 2011). The isotopic values obtained on the bulk-rock samples range between -2.5 and -1.0‰ (Plain Abyssal Argo, hole 765C). During the Upper Berriasian–Lower Valanginian, the moving average curve highlights rather increase $\delta^{18}\text{O}$ values (from -2.2 to -1.6‰). It depicts rather constant values (around -1.7‰) in the Lower–Upper Valanginian boundary, that are followed by two successive peaks (up to -1‰), in the Upper Valanginian. To the opposite the TEX_{86} values



(Table 1B), is presented in Fig. 6. Average clay mineral contents have been reported for the four main time intervals that are highlighted according to the $\delta^{13}\text{C}$ curve (see paragraph 4.2.1.1): unit 1 corresponds to the *Pertransiens–Campylotoxus* Zones; unit 2 represents the *Campylotoxus–Verrucosum* Zone transition (including the positive C-isotope shift); unit 3 documents the *Verrucosum* Zone; at last the unit 4 corresponds to the *Peregrinus–Furcellata* Zones.

In the Proto North Atlantic basins (15–17°N) the clay mineral assemblages are largely dominated by the smectite (>70%) and illite (from 5 to 20%) over the Valanginian. Kaolinite is quasi-absent and neither exceeds 10% (Chamley et al., 1983; Debrabant et al., 1984; Huff, 1993) (Fig. 6). Fibrous palygorskite appears in the clay mineral assemblages of the DSDP holes 535 (5%) and 534A (2%) (Fig. 6).

In the Northwestern Tethyan basins (25–30°N) the mineralogical assemblages are marked by various clays such as kaolinite, chlorite, smectite, illite and I/S mixed layers (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep) (Fig. 6). In the Vocontian Basin (Orpierre and Angles sections) clay minerals show (i) a significant enrichment in kaolinite in unit 2 (i.e. during the *Campylotoxus–Verrucosum* Zones, including the positive C-isotope shift), the maximum of the kaolinite content (~35%) being recorded at the $\delta^{13}\text{C}$ climax; and (ii) a depletion in the kaolinite contents in unit 3 (i.e. during the *Verrucosum* Zone) (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Charbonnier et al., in prep) (Fig. 6). At the opposite, in the Lombardian Basin (Breggia and Capriolo sections) kaolinite contents are relatively low and neither exceed 5%. The clay assemblages are dominated by smectite and illite (Westermann et al., 2013).

In the Southern Tethyan Ocean basins (~53°S) the clay mineral assemblages are largely dominated by I/S mixed layers and illite (ODP hole 765C), with average proportions of 90% and 10% respectively (Fig. 6).

5. Discussion

5.1. Diagenetic overprint

Geochemical and mineralogical signals hold palaeoenvironmental information that may be modified by authigenic or diagenetic overprints (Chamley, 1989; Thiry, 2000). They have already been identified and ruled out for the data obtained in the literature. However before any interpretations the impact of authigenic and diagenetic overprints on the geochemical and mineralogical signals recorded in the ODP hole 765C must be discussed.

5.1.1. Carbon and oxygen isotopes

The bulk rock carbon isotope signals recorded at the hole 765C can be easily correlated to the C-isotope curves obtained worldwide (Vocontian, Lombardian, Gulf of Mexico, Sub Arctic Ural mountains basins, see paragraph 4.2.1.1) (Fig. 4). The similar trends from several basins characterized by various diagenesis histories suggest that the $\delta^{13}\text{C}$ signal reflect a primary signature.

The bulk rock oxygen isotope signals are very sensitive to diagenetic processes. Most particularly the major overprint is related to the burial history that is responsible for the precipitation of diagenetic cement enriched in CaCO_3 and depleted in ^{18}O (e.g. Friedman and O'Neil, 1977; Frank et al., 1999). Two highly negative $\delta^{18}\text{O}$ values are observed at the base of the section, in the Upper Berriasian (-10.88‰) and in the Lower Valanginian (-5.63‰).

Such values might be related to intense diagenetic processes and will not be considered further. Except for these data, the $\delta^{18}\text{O}$ values vary between -2.5 and -1.0‰. During this time interval no negative covariance exists between the $\delta^{18}\text{O}$ signal and the CaCO_3 contents ($R^2=0.04$, Fig. 7A) as it would be expected under strong burial compaction (Frank et al., 1999). Such an interpretation is confirmed by the lack of diagenetic dolomite in the pore space, that would be the result of massive aragonite dilution, in the 55R–60R sedimentary core interval (Compton, 1992). However, because the data are highly scattered, the long-term trends of the isotopic signal will be discussed further with caution. For this area, the interpretations will rather lay on the TEX_{86} data obtained at the same palaeolatitudes, in the ODP hole 766A (Gascoyne Abyssal Plain; Littler et al., 2011).

Fig. 5: Synthesis diagram showing geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, TEX_{86}) trends for the Valanginian. Belemnites, fish teeth, bulk rock $\delta^{18}\text{O}$, TEX_{86} , and $\delta^{13}\text{C}$ data from several palaeolatitudes are compiled from literature. **A)** $\delta^{13}\text{C}$ (Price and Mutterlose, 2004) and $\delta^{18}\text{O}$ belemnites (Price and Mutterlose, 2004; Price and Nunn, 2010) signals from Svalbard and Yatria River, in the Southern of Arctic Ocean. **B)** $\delta^{18}\text{O}$ belemnites signals from Yorkshire and Northern Germany (Podlaha et al., 1998; Price et al., 2000; McArthur et al., 2004), in the Southern of the North Sea Basin. **C)** $\delta^{13}\text{C}$ (Sprovieri et al., 2006; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Charbonnier et al., 2013); $\delta^{18}\text{O}$ belemnites (van de Schootbrugge et al., 2000; McArthur et al., 2007), $\delta^{18}\text{O}$ bulk rock (Kessels et al., 2006; Sprovieri et al., 2006; Duchamp-Alphonse et al., 2007; Fozy et al., 2010; Charbonnier et al., in prep), $\delta^{18}\text{O}$ fish teeth (Pucéat et al., 2003; Barbarin et al., 2012) signals from Vocontian, Közőskút, and Umbria Marche Basins, site 638 and Jurassic platform; in the Southern of Arctic Ocean. **D)** $\delta^{13}\text{C}$ (Bornemann and Mutterlose, 2008); $\delta^{18}\text{O}$ bulk rock (Kessels et al., 2006), and TEX_{86} (Littler et al., 2011) signals from sites 534A, 535, and 603B; in the Proto North Atlantic Ocean. **E)** $\delta^{13}\text{C}$ (This study), and TEX_{86} (Littler et al., 2011) signals from sites 765C, and 766A; in the Southern Tethyan Ocean. Geochemical variations are represented by a running mean curve (red curve).

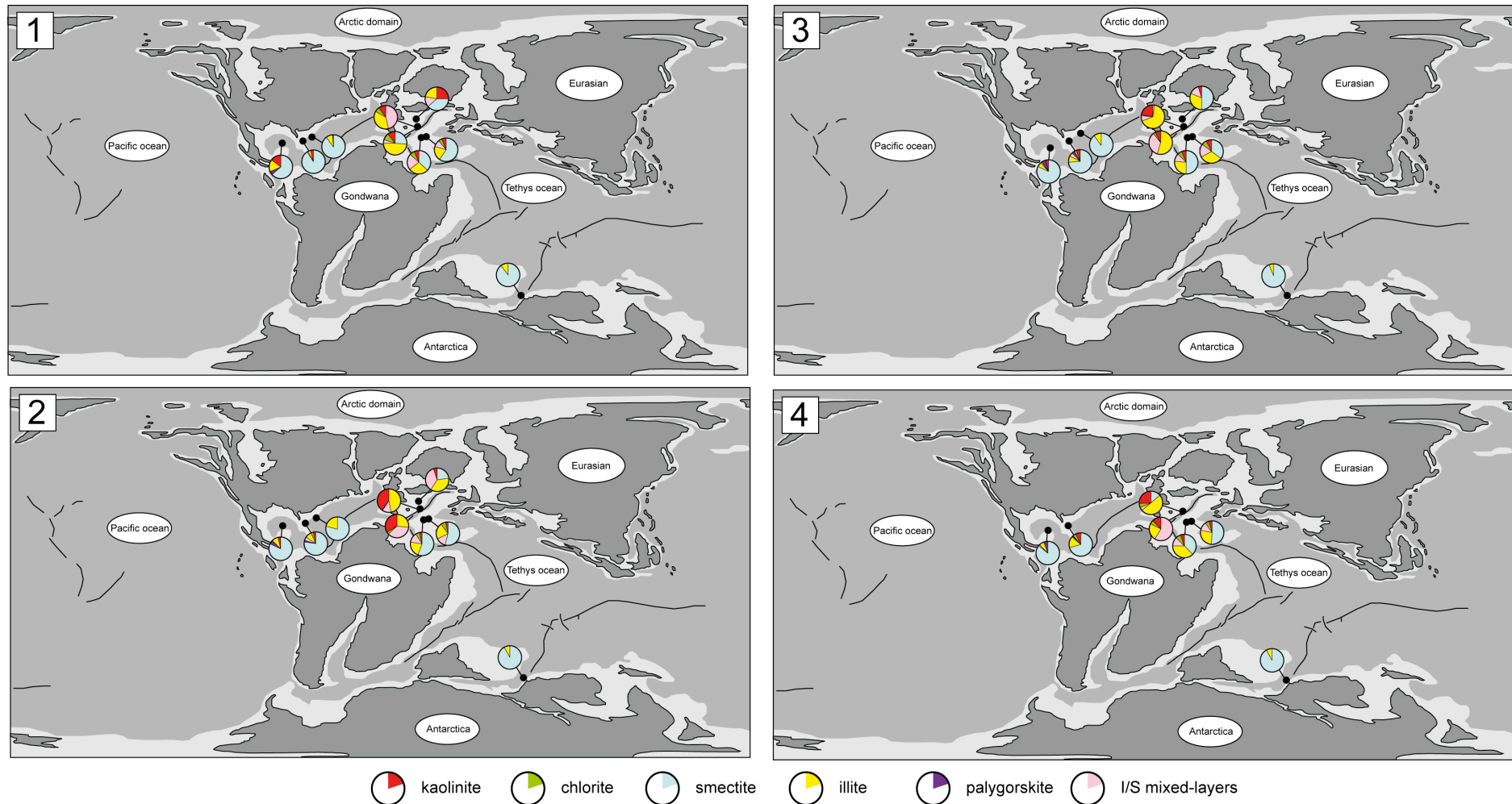


Fig. 6: Distribution of clay minerals in the Northwestern Tethyan margin (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep), in the Proto North Atlantic Ocean (Chamley et al., 1983; Debrabant et al., 1984; Huff, 1993) and in the Southern Tethyan Ocean (This study) according to the four time intervals identified in the carbon isotope curves (1: low and stable value before the positive excursion, 2: positive carbon isotope excursion, 3: relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values, and 4: progressive decrease $\delta^{13}\text{C}$ values) during the Valanginian interval. These data are illustrated on the palaeogeographic map in Fig. 1.

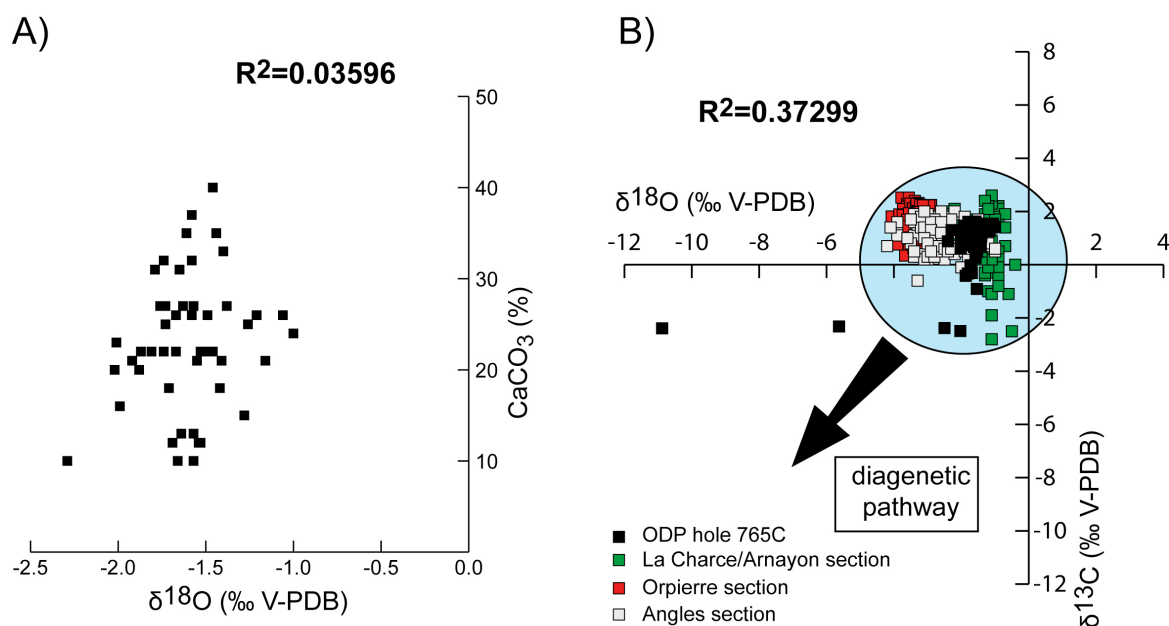


Fig. 7: **A)** Correlation of $\delta^{18}\text{O}$ (‰v-PDB) vs CaCO_3 (%) for the bulk samples from the ODP hole 765C. **B)** Carbon versus oxygen isotope cross plot of bulk sediment from the hole 765C (black square; This study), the La Charce/Arnayon section (green square; Charbonnier et al., in prep; Chapter III), the Orpierre section (red square; Charbonnier et al., 2013) and the Angles section (grey square; Duchamp-Alphonse et al., 2007).

In addition, the oxygen-carbon isotope cross plot represented in Fig. 7B shows that the bulk sediment signal obtained in the ODP hole 765C depict similar range values than the isotopic data obtained on bulk rock samples in the Vocontian Basin (Orpierre, Angles, La Charce/Arnayon sections). Particularly, the lack of more negative carbon and oxygen isotopes reinforce the idea that the diagenetic overprint (i.e. diagenetic pathway) on the bulk rock isotope signature is moderate.

5.1.2. Clay mineralogy

Clay mineral assemblages are considered as a useful palaeoclimatic proxy because they are linked to the hydrolysing conditions that prevailed in the source areas (e.g. Chamley, 1989). Kaolinite forms during high hydrolysis conditions in warm-humid climate (Chamley, 1989) whereas chlorite and illite form under low hydrolysis conditions (i.e. physical erosion) under dry conditions or cool to temperate climate (Singer, 1984; Chamley, 1989; Robert and Chamley, 1990). Fibrous palygorskite, frequently associated to smectite, is related to continental confined deposits, formed under dry and arid conditions (e.g. Millot, 1964; Chamley et al., 1983; Weaver, 1990). However in the geologic series, mineralogical signals hold palaeoenvironmental informations that may be modified by authigenic or diagenetic overprints (Chamley, 1989; Thiry, 2000). Before any interpretations, it is necessary to estimate the influence of these processes on the mineralogical signal of the ODP hole 765C.

In the past, diagenetic overprint of marly interbeds is often represented by burial processes that are responsible for the significant replacement of smectite into illite with depth (i.e. illitization) (Chamley, 1989). In the ODP hole 765C, T_{max} values obtained on samples of Valanginian age, never exceed 380°C ; and the organic matter observed in samples over the Lower Cretaceous is immature, thus depicting low burial depth (Heggie, 1992). In such a content, it is reasonable to think that the burial diagenetic transformation played a minor role in the modification of the clays assemblages. Thus the illite contents recorded along this interval might mainly have a terrigenous origin.

Moreover, in old sedimentary series, submarine alteration of volcanic glass shard or basalts may produce smectite neoformed minerals (Deconinck and Debrabant, 1985). The clay minerals assemblages identified in the hole 765C are largely dominated by mixed-layered I/S, rich in smectite layers ($>90\%$) (Fig. 3). In the earliest Cretaceous during the rifting, widespread magmatism occurred in the Northwestern Australian passive margin (Gradstein et al., 1990). In this context the I/S mixed layered rich in smectite layers, may have a neoformed origin, deriving from the alteration of volcanic ashes or a directly volcanic origin on the source areas (Compton and Locker, 1992). This interpretation is supported in the core 60R (Upper Berriasian) by the occurrence of bentonite layers (Compton and Locker, 1992).

Consequently, clay minerals assemblage from the ODP hole 765C material will be used as an accurate proxy to trace the sources of the studies

sediments. It might partially reflect the climate conditions that prevailed in the source area during the Valanginian time interval.

5.2. Worldwide temperature and hydrolysing conditions

5.2.1. The $\delta^{18}\text{O}$ signal: a temperature indicator?

Once diagenetic overprint is excluded, the $\delta^{18}\text{O}$ data obtained on bulk-rock samples, belemnite rostra, and fish teeth, can be related (if the $\delta^{18}\text{O}$ seawater is known) to: (i) the temperatures in the environmental setting; (ii) the salinity conditions linked to precipitation and runoff; and (iii) vital fractionation effects (e.g. Frakes and Francis, 1988; Henderson et al., 2000; Mutterlose et al., 2010; Price et al., 2012). Before any palaeoclimatic interpretations, it is necessary to discuss and test the reliability of the $\delta^{18}\text{O}$ signal as a good palaeotemperature proxy for the Valanginian. Thus the isotopic data are compared and discussed for (i) low and mid latitudes (i.e. the northwestern Tethyan margin); and (ii) mid to high latitudes (i.e. the Southern Tethyan, Proto North Atlantic, Southern Arctic Oceans and Southern area of the North Sea Basin).

5.2.1.1. Low to mid-palaeolatitudes: the Northwestern Tethyan realm

In the Northwestern Tethyan margin, the compiled $\delta^{18}\text{O}$ bulk rock values systematically define the same long-trend pattern (see paragraph 4.3.1.2), than the $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ values (Fig. 5). As already suggested by Charbonnier et al. (in prep), the similar long-term trends in the oxygen isotope values from basins characterized by (i) various burial diagenesis histories and/or (ii) possible variations in the local isotopic composition of seawaters, reinforce the idea that the $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on the bulk rock samples might reflect a regional palaeotemperature signal. Interestingly, the $\delta^{18}\text{O}$ signal obtained on belemnite rostra is systematically heavier than the signal obtained on bulk rock samples. The latter represent the signal of the hemipelagic carbonate fraction that is largely composed of calcareous nannofossils in the northwestern Tethys during the Valanginian (Manivit, 1979). Because most of these micro-organisms seem to proliferate in the photic zone, it is possible that the $\delta^{18}\text{O}$ signal recorded in the bulk-rock samples represents a surface water signal (Thibault and Gardin, 2010; Charbonnier et al., in prep). Numerous studies suggest that the belemnites live below the thermocline, in deep, cooler and potentially less salty waters (Mutterlose et al., 2010; Jenkyns et al., 2012; Price et al., 2012). Thus, it is not unreasonable to systematically obtain heavier $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ values than $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ values. In such a scenario, the $\delta^{18}\text{O}$ signal obtained on bulk rock and

belemnite represent surface and deep palaeotemperature signals respectively. Moreover, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ signal has been widely used as an accurate temperature proxy for deep habitats in the past (e.g. Dutton et al., 2007; Dera et al., 2008; Price et al., 2009).

At the opposite, the $\delta^{18}\text{O}$ fish teeth data draw different (if not opposite) long-term trends than the $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ values (Fig. 5). It is possible that the combination of several species of fish teeth (i.e. benthic/pelagic), collected along this interval, reflect temperatures from several environments and/or local conditions (i.e. salinity and temperature conditions). In such a context the oxygen isotope signal obtained on fish teeth will not be used as an accurate palaeotemperature proxy for the regional vs global palaeoclimatic reconstruction.

5.2.1.2. Mid to high latitudes: the Southern Tethyan, the Proto North Atlantic and Southern Arctic Oceans

In the Proto North Atlantic Ocean ($\sim 15^\circ\text{N}$) and in the Southern Tethyan Ocean ($\sim 53^\circ\text{S}$) the $\delta^{18}\text{O}$ values obtained on the bulk rock samples display contradictory trends (Fig. 5). However, as there is not clear evidence of a strong diagenetic overprint, it is possible that the scattered $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ signals reflect local salinity/temperature conditions. Particularly, during the Early Cretaceous the Proto North Atlantic Ocean was probably influenced by a strong equatorial current that could be characterized by extremely saline waters (Winterer, 1991). Moreover, it has been demonstrated that at high latitude, local precipitations (generating high ^{16}O enriched waters) were more important than evaporation (Gröcke et al., 2003). Particularly, palaeobotanical record in the Australian landmass suggest pluvial regime at these latitudes (Henderson et al., 2000). Both processes could locally induce significant variations in the isotopic signature of the surface-seawaters. Moreover, during the Valanginian, apparent seawater $\delta^{18}\text{O}$ values calculated from Δ_{47} values in the high Northern hemisphere latitudes (Price and Passey, 2013), suggest equivalent observations from the modern Arctic Ocean marked by increased precipitation and input of riverine water (Price and Passey, 2013). These results attest to a possible complex $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ signature. Thus, in the Proto North Atlantic Ocean and in the Southern Tethyan Ocean, the oxygen isotope signals obtained on bulk rock samples will not be used as a palaeotemperature proxy. The herein study will only use the TEX_{86} signal, that has been presented as an accurate palaeothermometer for these sectors, as it is independent of the initial seawater chemistry (Schouten et al., 2002). Even if more studies are required to better understand these proxies (Δ_{47} and TEX_{86}), as highlighted by Littler et al. (2011) and Price and Passey (2013), combined approaches independent from the initial seawater chemical signature remain essential to better

understand the $\delta^{18}\text{O}$ trends. However, more data is required to better understand these techniques.

In the Southern Arctic Ocean (60–70°N), and in the Southern area of the North Sea (38–45°N), the long-term trends of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ values show similar pattern (Fig. 5). As these isotopic values are obtained from four distinct basins (Sub Arctic Ural Mountains, Svalbard, Northern Germany, Yorkshire basins), as per the Northwestern Tethyan realm (see paragraph 5.2.1.1), it appears that local processes might slightly impact the isotopic signature of the belemnite rostra. As suggested before, the belemnite signal of the Southern Arctic Ocean and the Southern area of the North Sea seem reliable for estimating deep-seawater temperatures (Price et al., 2000; McArthur et al., 2004; Price and Mutterlose, 2004; Price and Nunn, 2010).

In conclusion, most of the $\delta^{18}\text{O}$ analyses collected in the herein study appear to be reliable data in order to reconstruct the palaeotemperature conditions at regional and global scales other Valanginian. The selected isotopic signal will be used to calculate accurate temperature values. The selected $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ signals will represent a surface and a deep-seawater signature respectively. TEX_{86} analyses will represent a mean annual average of sea surface temperatures.

5.2.2. The clay mineralogical signal: a palaeohumidity indicator?

In the Northwestern Tethyan margin (~25–30°N), it has been demonstrated that the clay mineral assemblages recorded in the sedimentary archives could reflect: (i) a differential settling during transport of particles during the Early Valanginian at the Angles section (Duchamp-Alphonse et al., 2011), and over the Valanginian at the Breggia and Capriolo sections (Westermann et al., 2013); and (ii) hydrolysing conditions in the source areas over the Valanginian at Orpierre (Charbonnier et al., in prep) or during the Late Valanginian at Angles (Duchamp-Alphonse et al., 2011).

In the Proto North Atlantic environment (~15–17°N), the clay mineral assemblages are mainly represented by smectite associated to fibrous palygorskite (Fig. 6). Such enriched smectite, in the clay assemblages, in pelagic environment may be a possible expression of clay differential settling during transport (Huff, 1993). However, fibrous palygorskite minerals, frequently associated to smectite, has often been related to continental deposits in confined environment that could be a possible expression of arid conditions (Millot, 1964; Chamley et al., 1983; Weaver, 1990).

In the Southern Tethyan Ocean environment (~53°S), the clay assemblages are mainly represented by I/S mixed layers and minor illite. Such oligospecific assemblage may represent submarine alteration of volcanic glass shard or basalts (e.g.

Deconinck and Chamley, 1995). However, it can also be a possible expression of low hydrolysing conditions related to a dry or temperate climatic regime (e.g. Singer, 1984; Chamley, 1989).

In conclusion only the assemblages documenting the hydrolysing conditions in the source area (i.e. in the Vocontian Basin and in the Proto North Atlantic) have been selected in order to reconstruct the palaeohumidity at regional and global scales other Valanginian.

5.3. Implications for a global palaeoclimatic reconstruction

5.3.1. Thermal latitudinal gradient

The selected $\delta^{18}\text{O}$ data obtained on bulk-rock samples and belemnite rostra (Table 1A) have been converted into temperatures values according to the equation of Anderson and Arthur (1983) after Epstein et al. (1953) and Craig and Gordon (1965), as below:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16.0 - 4.14 (\delta_{\text{c}} - \delta_{\text{w}}) + 0.13 (\delta_{\text{c}} - \delta_{\text{w}})^2$$

Where δ_{c} = $\delta^{18}\text{O}$ of the calcite (V-PDB international standard) and δ_{w} = $\delta^{18}\text{O}$ of the seawater (SMOW). If δ_{c} is measured, estimating δ_{w} is problematic because it is more variable throughout the geologic time (Hudson and Anderson, 1989). Similar to numerous studies (e.g. Price and Mutterlose, 2004; McArthur et al., 2007; Barbarin et al., 2012), palaeotemperatures have been calculated with a $\delta_{\text{w}} = -1\text{‰}$ (VS-SMOW), assuming an ice-free world for the Lower Cretaceous time (Shackleton and Kennett, 1975). Moreover this value is consistent with those modelled by Zhou et al. (2008) for this time interval.

The temperatures based on $\delta^{18}\text{O}$ signals are completed by temperature data obtained from TEX_{86} analyses (Littler et al., 2011) in order to highlight regional vs global palaeotemperature trends over the Valanginian (Fig. 8). Several major points can be highlighted:

- The temperatures derived from $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnite}}$ data are always 8 to 15°C cooler than temperatures measured on bulk-rock samples (Fig. 8A-B). This validates our interpretations: the $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnite}}$ data represent deep seawater temperatures; the $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ data document surface temperatures.

- The temperatures obtained by TEX_{86} analyses are systematically 3 to 12°C higher than those obtained on bulk-rock samples (Fig. 8A). Such a result might be either, a technical artefact; either real values. Further TEX_{86} investigations during the Valanginian will help deciphering.

- The average temperatures recorded in low latitudes (33°C) are always higher than the average temperatures obtained in high latitudes (26°C) and mid latitudes (27°C) (Fig. 8C). Such a distribution

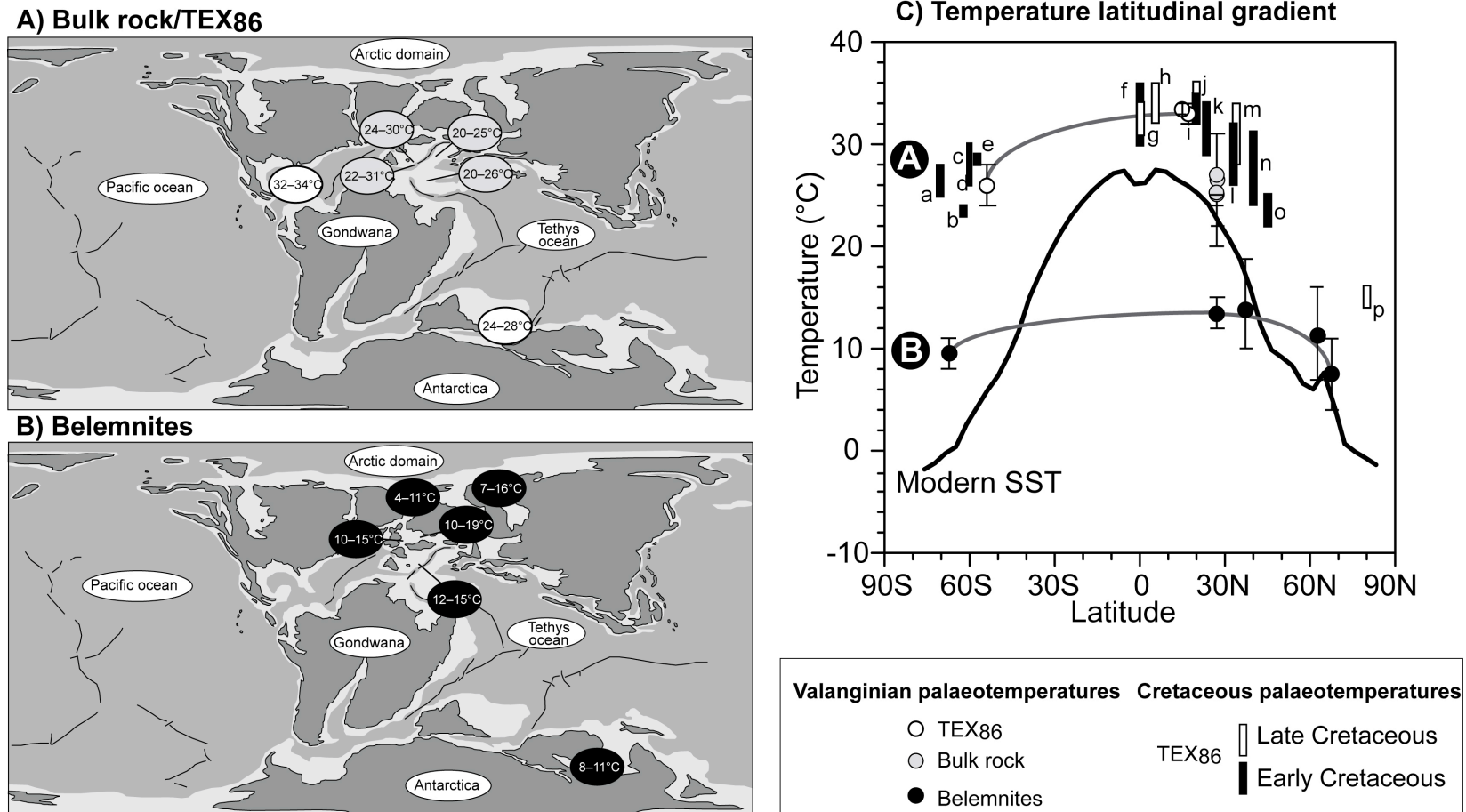


Fig. 8: **A)** Bulk rock (grey circles) and TEX₈₆ (white circles) palaeotemperatures for the Valanginian interval are illustrated on the palaeogeographic map in Fig. 1. TEX₈₆ palaeotemperatures are compiled from literature (see text for details), and $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ values have been translated into temperatures using the equation of [Anderson and Arthur \(1983\)](#) and an oxygen isotope composition of seawater of -1‰ (ice-free world, [Shackleton and Kennett, 1975](#)). **B)** Belemnite (black circles) palaeotemperatures, compiled from literature (see text for detail), are illustrated for the Valanginian interval. **C)** Temperature latitudinal gradient. These palaeotemperatures are reported and compared to the modern pole to pole sea surface temperature profile ([Smith et al., 1996](#)) and with the Early and Late Cretaceous meridional sea surface gradients based on the available TEX₈₆ data (after [Hu et al., 2012](#)). (a) Upper Aptian–Lower Albian site 639A ([Jenkyns et al., 2012](#)), (b) Berriasian–Hauterivian interval site 249 ([Littler et al., 2011](#)), (c) Hauterivian–Aptian site 511 ([Jenkyns et al., 2012](#)), (d) Callovian–Aptian interval site 511 ([Jenkyns, 2010](#)), (e) Valanginian–Hauterivian interval site 692B ([Littler et al., 2011](#)), (f) Early Aptian site 1207 ([Dumitrescu et al., 2006](#)), (g) Cenomanian–Turonian site 1260 ([Forster et al., 2007](#)), (h) Cenomanian–Turonian site 367 ([Forster et al., 2007](#)), (i) Cenomanian site 603B ([Schouten et al., 2003](#)), (j) Early Aptian site 463 ([Schouten et al., 2003](#)), (k) Early Aptian sites 545 and 1049C ([Wagner et al., 2008](#)), (l) Barremian–Early Aptian Northwestern Germany ([Mutterlose et al., 2010](#)), (m) Cenomanian site 1276 ([Sinninghe Damsté et al., 2010](#)), (n) Hauterivian–Barremian Moorberg ([Mutterlose et al., 2012](#)), (o) Upper Hauterivian Speeton ([Mutterlose et al., 2012](#)), (p) Campanian–Maastrichtian Arctic Ocean ([Jenkyns et al., 2004](#)).

highlights a thermal latitudinal gradient during the Valanginian. It exists in both, surface and deep seawaters (Fig. 8C). The average temperature gradient in surface seawaters is estimated at $\sim 0.15^{\circ}\text{C}/^{\circ}$ of latitude for the southern Hemisphere. In deep seawaters it is estimated at $\sim 0.09^{\circ}\text{C}/^{\circ}$ for the southern Hemisphere and $\sim 0.14^{\circ}\text{C}/^{\circ}$ of latitude for the Northern Hemisphere. Thus, it appears that the average thermal gradient is stronger in shallow environments than in deep environments. The results are consistent with the average thermal gradient obtained on TEX_{86} analyses for the Lower Cretaceous ($\sim 0.2^{\circ}\text{C}/^{\circ}$ latitude) and that have been recently been proposed by Littler et al. (2011), for the Southern Hemisphere. It confirms a lower thermal gradient for the Valanginian, than today ($\sim 0.6^{\circ}\text{C}/^{\circ}$ latitude) (Locarnini et al., 2006; Littler et al., 2011).

- At last, in mid-latitudes, the surface seawater temperatures range from 20 to 31°C ; they only vary between 32 and 34°C in low-latitudes, and between 24 and 28°C in high latitudes. Thus, the range of temperatures measured in mid-latitudes (amplitude of 11°C) is higher than the range of temperatures obtained in low (amplitude of 2°C) and in high latitudes (amplitude of 4°C). Such a result is consistent with the rapid and significant climatic changes that have recently been highlighted in the Northwestern Tethyan margin during the Valanginian (Duchamp-Alphonse et al., 2011; Kujau et al., 2013; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep). It is particularly consistent with the occurrence in this area, of greenhouse conditions, and warm temperatures, during the *Campylotoxus*–*Verrucosum* Zones (i.e. during the positive C-isotope shift), and cool conditions during the *Verrucosum* Zone (Late Valanginian) (e.g. van de Schootbrugge et al., 2000; McArthur et al., 2007). It appears in the herein temperature compilation, that the amplitude of the rapid climatic changes recorded during the Valanginian was probably less pronounced in low and high latitudes than in mid-latitudes.

-Finally the Valanginian latitudinal gradient of the sea-surface temperatures (TEX_{86} and $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$) is equivalent to the dataset compilation of published TEX_{86} palaeotemperatures for the Berriasian–Maastrichtian interval (Early and Late Cretaceous) (Hu et al., 2012; and reference therein) (Fig. 8C). These data seem to attest stable and durable lower gradient throughout the Cretaceous period.

5.3.2. Regional climatic belts

The compiled clay mineral and palaeotemperatures data (This study), associated to the palynological (Kujau et al., 2013) and elemental geochemistry data (Fe-Mn; Kuhn et al., 2005) allow to identify three major latitudinal belts over the Valanginian (Fig. 9):

(i) An arid palaeolatitudinal belt that includes the Proto North Atlantic Ocean (15 to 17°N). This area is

characterized by stable hot temperatures (32 – 34°C) (Littler et al., 2011) under probable arid conditions (large amount of smectite and presence of palygorskite; Chamley et al., 1983).

(ii) A subtropical palaeolatitudinal belt that includes the Northwestern Tethyan margin (25 to 30°N). During the Valanginian, this area is characterized by a spread range of average temperatures (from 20 to 31°C) and average kaolinite contents (from 10.5 to 36.5%) (Fig. 9). Such thermal and mineralogical diversities reflect in part: warm and humid climate conditions during the positive C-isotope excursion (Fig. 9); and cooler to drier conditions during the *Verrucosum* ammonite Zone (McArthur et al., 2007; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep) (Fig. 9). The greenhouse conditions (i.e. hot and humid conditions) recorded during the $\delta^{13}\text{C}$ excursion are confirmed by palynological and elemental geochemistry data (Kuhn et al., 2005; Kujau et al., 2013) (Fig. 9).

(iii) A warm temperate palaeolatitudinal belt represented by the South Tethyan Ocean ($\sim 53^{\circ}\text{S}$) and probably by the Southern Arctic Ocean and the Southern area of the North Sea Basin (from ~ 40 to 70°N). Over the Valanginian, these high latitudes sites are characterized by relatively constant temperatures (ranging from 24 and 28°C) that highlight rather stable and warm conditions. In such a context, one cannot exclude that the large amount of I/S mixed layers in the Argo Abyssal Plain might represent dry conditions.

The palaeoclimatic belts that are proposed herein, and based upon geochemical and mineralogical data are consistent with those proposed in the global PALEOMAP project for the Early Cretaceous, and based on upon sedimentary evidences (Scotese, 2001) (Fig. 10). Particularly the occurrence of lateritic and bauxite deposits in the Northwestern Tethyan margin highlights a paratropical palaeoclimatic belt at 20 – 35°N of latitudes. An arid belt is defined in the Proto North Atlantic area, with the presence of evaporitic and calcrete deposits. Finally, warm temperate belt is documented in the high latitudes from both the Northern and the Southern ocean.

5.3.3. Implications for a better understanding of the global climate system

5.3.3.1. Palaeogeographic configuration

The Jurassic–Early Cretaceous time interval is marked by general palaeogeographic reorganization, linked to the progressive fragmentation of the Pangaea, initiated by an active tectonic regime (Dercourt et al., 1986). In particular new oceanic gateways were formed. As an example the Hispanic corridor, connecting the Pacific Ocean to the Tethyan realm were formed during the Late Jurassic. The

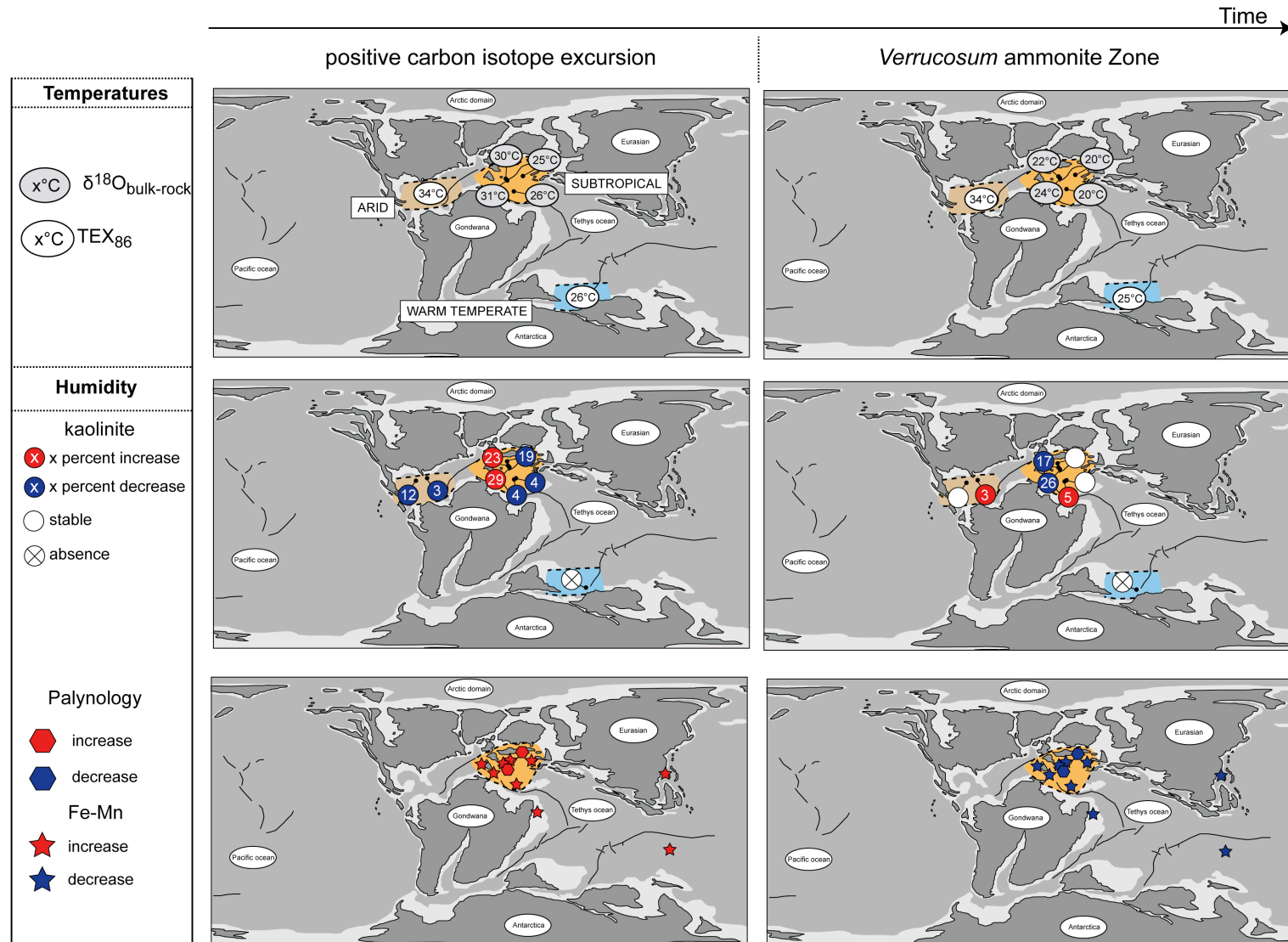


Fig. 9: Synthetic map illustrating the Valanginian palaeoclimatic belts supported by palaeotemperatures data (Littler et al., 2011; This study), kaolinite contents (Chamley et al., 1983; Debrabant et al., 1984; Huff, 1993; Duchamp-Alphonse et al., 2011; Westermann et al., 2013; Charbonnier et al., in prep; This study), spore-pollen assemblages (Kujau et al., 2013) and Fe-Mn enrichments levels (Kuhn et al., 2005); during the positive carbon isotope excursion and the *Verrucosum* Zone.

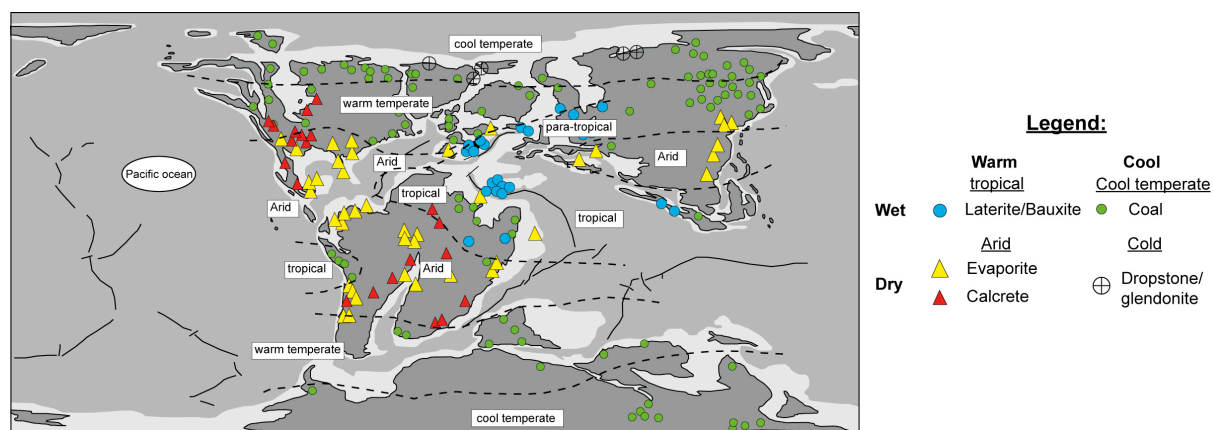


Fig. 10: Reconstruction of the palaeoclimatic belts that prevailed during the Early Cretaceous (after the global PALEOMAP project for the Early Cretaceous, Scotese, 2001).

presence/absence of connections between the oceanic basins dependent on the paleogeography setting played a major role in the atmospheric and oceanic circulations (Poulsen et al., 2001, 2003; Donnadieu et al., 2006). Particularly, they impacted the intensity of heat transport worldwide (e.g. Hotinski and Toggweiler, 2003). During the Earliest Cretaceous, a connection between the Tethyan realm and the Proto North Atlantic Ocean probably allowed the existence of a westward flowing Tethys Circum global Current (TCC) (Pucéat et al., 2005). Such an equatorial current was probably characterized by extremely warm and saline conditions, thus triggering an important thermohaline circulation, at low and mid latitudes (e.g. Winterer, 1991; Hotinski and Toggweiler, 2003; Friedrich et al., 2008). During the Valanginian, the Proto North Atlantic Ocean was made of restricted basins that were under the continuously influence of such a strong thermohaline circulation. This configuration can explained the establishment of stable hot and arid belt in this area (palaeolatitude ~15–17  N).

5.3.3.2. Vegetation cover

The Berriasian–Hauterivian period was characterized by a densification of mid to high latitude forests that are highlighted by the occurrence of widespread rich coal deposits, in the sedimentary records (Ziegler et al., 1987; McCabe and Totman Parish, 1992; Scotese, 2001). Particularly, dense conifers forest were recorded in the Australian domain (high Southern Hemisphere, ~53  S) (Dettmann et al., 1992; McLoughlin and Hill, 1996; McLoughlin et al., 2002) whereas it is actually occupied by tundra and glacial ice. Numerical climate models have demonstrated that the vegetation played a primary role on Cretaceous climates (e.g. Spicer and Parrish, 1990; Otto-Bliesner and Upchurch, 1997; Upchurch et al., 1998; Deconto et al., 2000). Effects of extensive polar forests probably induced positive feedbacks between climate and vegetation, reducing surface albedo and increasing adsorption of solar

radiation at high latitudes (Upchurch et al., 1998). During the Early Cretaceous (and particularly the Valanginian) these factors might have played an important role in maintaining high-latitude warmth (24–28  C), and inhibiting the development of permanent snow cover (Upchurch et al., 1998; Zhou et al., 2012).

5.3.3.3. Atmospheric circulation

Stable warm conditions could suggest the absence of oceanic low-pressure polar fronts in comparison to the modern environments (Ziegler et al., 1987; Barron et al., 1995; Hay, 2000, 2008). In such conditions, climate is more sensitive to monsoonal dynamics due to pressure gradients during air mass circulation (e.g. Hay, 2008). However, it is conceivable to think that these conditions could be potentially punctuated by relatively short periods of ice growth (Price and Passey, 2013). Particularly, in the high Northern hemisphere latitudes (60–65  N) the cooler Late Valanginian interval, recorded by $\delta^{18}\text{O}$ values (see paragraph 5.2.1.2) (Fig. 5), could probably reflect one of these periods (Price and Passey, 2013).

Moreover, during the Valanginian, a monsoonal system has recently been suggested in the subtropical latitudes, during the positive $\delta^{13}\text{C}$ shift (Kujau et al., 2013). It would be marked by a northern shift of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) (Kujau et al., 2013). As proposed in the present study (Charbonnier et al., in prep), an orbital forcing (eccentricity) is not excluded to explain such a pattern (Giorgioni et al., 2011; Hasegawa et al., 2011; Kujau et al., 2013). Particularly, it has been demonstrated that the expression of orbital parameters had probably played a significant role in the occurrence and the distribution of the subtropical palaeoclimatic belt during the Valanginian. More precisely, it probably controls the short-term palaeoclimatic fluctuations recorded during the *Campylotoxus-Verrucosum* ammonite Zones (that includes the positive $\delta^{13}\text{C}$ shift), in Northwestern Tethyan margin (Fig. 9).

5.3.3.4. Organic matter

The Valanginian palaeoenvironmental perturbations are also characterized by the lack of widespread black-shale deposits inferred to the lack of worldwide oceanic anoxic conditions. Such conditions probably highlight a peculiar behaviour of the biosphere in response to long-term perturbation in the C-cycle due to an orbital forcing (Charbonnier et al., in prep). The Valanginian time interval is characterized by the development of dense vegetation covers (Dettmann et al., 1992; McLoughlin and Hill, 1996; McLoughlin et al., 2002). In such a context, it is proposed that only long-lasting high temperatures and humidity at low and mid latitudes (Northwestern Tethyan margin), can affect terrestrial vegetation and enhance the storage of organic matter in the continents (Westermann et al., 2010). The long-lasting incorporation of ^{13}C depleted organic C in coals could explain the long and gradual perturbation in the dynamic of the carbon cycle (Charbonnier et al., in prep). Higher extensive polar forests, under high latitude warmth, in association to high C_{org} trapped in the continental sediments during the Valanginian can explain the global character of the carbon cycle perturbation.

Further investigations will help future interpretations. Particularly, global circulation model experiments, focusing either on oceanic or atmospheric circulation patterns, would be helpful to test our interpretations.

6. Conclusion

The set of published and unpublished geochemical and mineralogical data presented in the herein study allowed to show the reliability of $\delta^{18}\text{O}$ and clay data as good palaeoclimatic proxies for the Valanginian. Several major points have been highlighted:

- 1) The $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulk-rock}}$ and the TEX_{86} data represent surface seawater temperatures whereas $\delta^{18}\text{O}_{\text{belemnites}}$ document deep seawater temperatures.
- 2) The clay mineralogical recorded in the sedimentary archives reflects clay differential settling during transport of particles, hydrolysing conditions or submarine alteration of volcanic glass shard or basalts. However, the clay mineral records that have been selected only reflect the hydrolysing conditions in the source area.
- 3) The latitudinal gradient sea surface seawaters is estimated at $\sim 0.15^\circ/\text{°}$ of latitude for the Southern Hemisphere whereas the deep seawater latitudinal gradient is estimated at $\sim 0.09^\circ/\text{°}$ of latitude for the Southern Hemisphere and at $\sim 0.14^\circ/\text{°}$ of latitude for the Northern Hemisphere. These results confirm a lower latitudinal gradient for the Valanginian than today.

- 4) The compiled clay mineralogy and palaeotemperature data allow to identify three major latitudinal belts over the Valanginian: (i) an arid palaeolatitudinal belt in the Proto North Atlantic Ocean ($\sim 15\text{--}17^\circ\text{N}$), marked by stable hot ($32\text{--}34^\circ\text{C}$) and arid conditions, (ii) a subtropical climatic belt in the Northwestern Tethyan margin ($\sim 25\text{--}30^\circ\text{N}$), marked by significant climate changes represented by both warm and humid conditions during the C-isotope shift and cooler to drier conditions in the *Verrucosum* Zone (Late Valanginian); and (iii) a warm temperate palaeoclimatic belt in the high latitudes sites ($\sim 53^\circ\text{S}$ and ~ 40 to 70°N), marked by stable warm ($24\text{--}28^\circ\text{C}$) and probably dry conditions.
- 5) The general palaeogeographic reorganization during the Jurassic–Early Cretaceous (initiated by an active tectonic regime) played a major role in the atmospheric and oceanic circulation. Particularly, the restricted configuration of the Proto North Atlantic domain, under the continuous influence of an extremely warm and saline circulation can explained the establishment of a stable and arid belt in the area. Due to the development of a lower latitudinal gradient, densification of mid to high latitude forests can have induced positive feedbacks, maintaining stable warmth conditions at high-latitude. Such conditions suggest the lack of low-pressure polar fronts that allow the development of a monsoonal climatic system. A monsoonal system is particularly recorded in the Northwestern Tethyan margin, in response to the expression of orbital parameters. It is responsible for the development of a subtropical belt in the area.

References

- Adatte, T., Stinnesbeck, W., Hubberten, H., Remane, J., Guadalupe, L.O., 2001. Correlation of a Valanginian stable isotopic excursion in Northeastern Mexico with the European Tethys, in: Bartolini, C., Buffler, R. T., Cantu-Chapa, A., (Eds.), The Western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basins, and Petroleum Systems. AAPG Memoir 75, 371–388.
- Allemann, F., Remane, J., 1979. Les faunes de calpionelles du Berriasien supérieur/Valanginien. In Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien (eds Busnardo, R., Thieuloy, J. P., Moullade, M.), pp. 99–109 (CNRS, Paris).
- Alley, N.F., Frakes, L.A., 2003. First known Cretaceous glaciation: Livingston tillite member of the Cadnawie Formation, South Australia. Australian Journal of Earth Sciences 50, 139–144.
- Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course, Tulsa. 1–151.

- Barbarin, N., Bonin, A., Mattioli, E., Pucéat, E., Cappetta, H., Gréselle, B., Pittet, B., Vennin, E., Joachimski, M., 2012. Evidence for a complex Valanginian nannoconid decline in the Vocontian basin (South East France). *Marine Micropaleontology* 84–85, 37–53.
- Barron, E. J., Arthur, M.A., Kauffman E.G., 1995. Cretaceous rhythmic bedding sequences: A plausible link between orbital variations and climate, *Earth and Planetary Science Letters* 72, 327–340.
- Baumgartner, P.O., Bown, P.R., Marcoux, J., Mutterlose, J., Kaminski, M.A., Haig, D.W., McMinn, A. 1992. Early Cretaceous Biogeographic and oceanographic synthesis of Leg 123 (off northwestern Australia). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 123, 739–758.
- Bersezio, R., Erba, E., Gorza, M., Riva, A., 2002. Berriasian–Aptian black shales of the Maiolica formation (Lombardian Basin, Southern Alps, Northern Italy): local to global events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 180, 253–275.
- Blakey, 2006. Paleogeographic map. <http://www2.nau.edu/rcb7/index.html>
- Boillot, G., Winterer, E.L., Meyer, A.W. et al. 1987. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports* 103, 663 pp.
- Bornemann, A., Mutterlose, J., 2008. Calcareous nannofossil and $\delta^{13}\text{C}$ records from the Early Cretaceous of the western Atlantic ocean: evidence for enhanced fertilization across the Berriasian–Valanginian transition. *Palaios* 23, 821–832.
- Bornemann, A., Norris, R.D., Friedrich, O., Beckmann, B., Schouten, S., Damste, J.S.S., Vogel, J., Hofmann, P., Wagner, T., 2008. Isotopic evidence for glaciation during the Cretaceous supergreenhouse. *Science* 319 (5860), 189–192.
- Bown, P.R., Rutledge, D.C., Crux, J.A. & Gallagher, L.T. 1998: Lower Cretaceous. In Bown, P.R. (ed.): *Calcareous Nannofossil Biostratigraphy*, 86–131. Chapman & Hall, London.
- Bralower, T.J., Monechi, S., Thierstein, H.R., 1989. Calcareous nannofossil zonation of the Jurassic–Cretaceous boundary interval and correlation with the geomagnetic polarity timescale. *Marine Micropaleontology* 14, 153–235.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., 1994. Les biohorizons du Valanginien du Sud-Est de la France: un outil fondamental pour les corrélations au sein de la Téthys occidentale. *Géologie Alpine, Mémoire H. S.* 20, 15–41.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin. 623 pp.
- Chamley, H., Debrabant, P., Candillier, A.-M., Foulon, J., 1983. Clay mineralogical and inorganic geochemical stratigraphy of Blake-Bahama Basin since the Callovian, site 534, Deep Sea Drilling Project, Leg 76. In Sheridan, R. E., Gradstein, F. M., et al., *Init. Repts. DSDP, 76*: Washington (U.S. Govt. Printing Office), 437–448.
- Channell, J.E.T., Erba, E., Lini, A., 1993. Magnetostratigraphic calibration of the late Valanginian carbon isotope event in pelagic limestones from northern Italy and Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters* 118, 145–166.
- Charbonnier, G., Boulila, S., Gardin, S., Duchamp-Alphonse, S., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., Colin, C., Galbrun, B., 2013. Astronomical calibration of the Valanginian “Weissert” episode: the Orpierre marl-limestone succession (Vocontian Basin, southeastern France). *Cretaceous Research* 45, 25–42.
- Charbonnier, G., Duchamp-Alphonse, S., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Colin, C., Gardin, S., Boulila, S., Galbrun, B., Föllmi, K., in prep. Orbital forcing as a major driving force behind the Weissert episode (Valanginian): new insights from detrital and nutrient influxes in the northwestern Tethyan margin (Vocontian basin, SE France).
- Compton, J.S., 1992. Early diagenesis and the origin of diagenetic carbonate in sediment recovered from the Argo Basin, northeastern Indian Ocean (Site 765). In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., *Proc. ODP, Sci. Results, 123*: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 77–88.
- Compton, J.S., Locker, S.D., 1992. Diagenesis of clay and silica minerals in sediments from the Argo Basin, Northeastern Indian Ocean (site 765). *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* 123, 57–75.
- Cotillon, P., Rio, M., 1984. Cyclic sedimentation in the Cretaceous of DSDP site 535 and 540 (Gulf of Mexico), 534 (central Atlantic) and the Vocontian Basin (France). In: Buffler, R.T., Schlager, W., Pisiotto, K.A. (Eds), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* 77, 339–376.
- Craig, H., Gordon, L.I., 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *Proceedings of a Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Spoleto, Italy, pp. 9–130.
- Debrabant, P., Chamley, H., Foulon, J., 1984. Paleoenvironmental implications of mineralogic and geochemical data in the western Florida Straits (leg 77, deep sea drilling project). *Initial Reports. DSDP, 11*: Washington (U.S. Gouvernement. Printing Office).
- Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1995. Diversity of smectite origins in late Cretaceous sediments, example of chalks from northern France. *Clay Minerals* 30, 365–379.
- Deconinck, J.-F., Debrabant, P., 1985. Diagenèse des argiles dans le domaine subalpin: rôles respectifs de la lithologie, de l'enfouissement et de la surcharge tectonique. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 26, 321–330.
- DeConto, R.M., Brady, E.C., Bergengren, J., Hay, H.H., 2000. Late Cretaceous Climate, Vegetation, and Ocean Interactions, in: *Warm Climates in Earth History*, edited by: Huber, B., MacLeod, K. G., and Wing, S. L., Cambridge University Press, 275–297.
- Dera, G., Martinez, M., Delsate, D., Neige, P., Pucéat, E., Pellenard, P., Joachimski, M., 2008. Paleocology of early Jurassic belemnites: a new contribution by $\delta^{18}\text{O}$ analyses of Pliensbachian–Toarcian belemnites from Belgium and comparison with fish tooth data. 3rd International Symposium “Coleoid Cephalopods through Time”: Abstract, vol. 67–68.
- Dercourt, J., Zonenshain, L.P., Ricou, L.E., Kazmin, V.G., Le Pichon, X., Knipper, A.L., Grandjacquet, C., Sborshchikov, I.M., Boulon, J., Sorokhtin, O., Geyssant, J., Lepvrier, C., Biju-Duval, B., Sibuet, J.C., Sayostin, L.A., Westphal, M., Lauer, J.P., 1986. Geological evolution of the Tethys belt from the

- Atlantic to the Pamir since the Lias. *Tectonophysics* 123, 241–315.
- De Lurio, J.L., Frakes, L.A., 1999. Glendonites as a paleoenvironmental tool: Implications for Early Cretaceous high latitude climates in Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 1039–1048.
- Dettmann, M.E., Molnar, R.E., Douglas, J.G., Burger, D., Fielding, C., Clifford, H.T., Francis, J., Jell, P., Rich, T., Wade, M., Rich, P.V., Pledge, N., Kemp, A., Rozefelds, A., 1992. Australian Cretaceous terrestrial faunas and floras: biostratigraphic and biogeographic implications. *Cretaceous Research* 13, 207–262.
- Ditchfield, P.W., 1997. High northern palaeolatitude Jurassic–Cretaceous palaeotemperature variation: New data from Kong Karls Land, Svalbard. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 130, 163–175.
- Donnadieu, Y., Pierrehumbert, R., Jacob, R., Fluteau, F., 2006. Modelling the primary control of paleogeography on Cretaceous climate. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 426–437.
- Donze, P., 1979. Les ostracodes. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype Mésogéen de l'Etage Valanginien (Sud-Est de la France)*. Les Stratotypes Français, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 77–86.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011. Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302, 243–254.
- Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A.C., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France) during the Valanginian carbon isotope perturbation: evidence from calcareous nannofossils and trace element data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, 132–151.
- Dumitrescu, M., Brassell, S.C., Schouten, S., Hopmans, E.C., Damste, J.S.S., 2006. Instability in tropical Pacific sea-surface temperatures during the early Aptian. *Geology* 34 (10), 833–836.
- Dumoulin, J.A., 1992. Lower Cretaceous small turbidites of the Argo Abyssal Plain, Indian Ocean. In: Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., *Proc. ODP, Sci. Results, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 111–135.
- Dutton, A., Huber, B.T., Lohmann, K.C., Zinsmeister, W.J., 2007. High-resolution stable isotope profiles of a *Dimitobelid* belemnite: implications for paleodepth habitat and late Maastrichtian climate seasonality. *Palaios* 22, 642–650.
- Dypvik, H., Nagy, J., Eikeland, T.A., Backer-Owe, K., Johansen, H., 1991. Depositional conditions of the Bathonian to Hauterivian Janusfjellet Subgroup, Spitsbergen: *Sedimentary Geology* 72, p. 55–78.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of American Bulletin* 64, 1315–1326.
- Erba, E., Bartolini, A.C., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology* 32, 149–152.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. *Geological Society of American Bulletin* 106, 729–746.
- Forster, A., Schouten, S., Moriya, K., Wilson, P.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Tropical warming and intermittent cooling during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event 2: sea surface temperature records from the equatorial Atlantic. *Paleoceanography* 22, PA1219. doi:10.1029/2006PA001349.
- Fozy, I., Janssen, N.M.M., Price, G.D., Knauer, J., Palfy, J., 2010. Integrated isotope and biostratigraphy of a Lower Cretaceous section from the Bakony Mountains (Transdanubian Range, Hungary): a new Tethyan record of the Weissert event. *Cretaceous Research* 31, 525–545.
- Frakes, L.A., 1979. Climates through geological time.
- Frakes, L.A., Francis, J.E., 1988. A guide to Phanerozoic cold polar climates from highlatitude ice-rafting in the Cretaceous. *Nature* 333, 547–549.
- Frank, T.D., Arthur, M.A., Dean W.E., 1999. Diagenesis of lower Cretaceous pelagic carbonates, North Atlantic: Paleocceanographic signals obscured, *Journal of Foraminiferal research*, 29, 4, 340–351.
- Friedman, I., O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest, In: Fleischer, M. (Ed.), *Data of Geochemistry*, 6th edition. United States Geological Survey Professional Paper 440-KK. 12 pp.
- Friedrich, O., Erbacher, J., Moriya, K., Wilson, P.A., Kuhnert, H., 2008. Warm saline intermediate waters in the Cretaceous tropical Atlantic Ocean. *Nature geoscience* 1, 453–457.
- Galehouse, J.S., 1971. Sedimentation Analysis. In: Carver, R.E. (Ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*. Wiley-Interscience, New York, pp. 69–94.
- Gardin, S., Bulot, L.G., Coccioni, R., DeWever, P., Hishida, K., Lambert, E., 2000. The Valanginian to Hauterivian hemipelagic successions of the Vocontian basin (SE France): new high resolution integrated biostratigraphical data. 6th International Cretaceous Symposium, Geozentrum. University of Vienna, Austria, p. 34.
- Golbert, A.V., Zakharov, V.A., Klimova, I.G., Romanova, E.E., 1975. Yatria River. In: Saks, V.N. (ed.) *The Jurassic–Cretaceous Boundary and the Berriasian Stage in the Boreal Realm*. Keter, Jerusalem, 56–65.
- Gradstein, F.M., Gradstein, F.M., Ludden, J.N., and Shipboard Scientific Party, 1990. Background and introduction. In: Ludden, J.N., Gradstein, F.M., et al., *Procedure ODP, Initial Reports.*, 123.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., (eds) 2012. *The Geologic Times Scale 2012*. Elsevier, vol 1 and 2, 1444p.
- Giorgioni, M., Weissert, H., Bernasconi, S.M., Hochuli, P.A., Coccioni, R., Keller, C.E., 2012. Orbital control on carbon cycle and oceanography in the mid-Cretaceous greenhouse. *Paleoceanography* 27, PA1204.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Ruffell, A.H., Mutterlose, J. and Baraboshkin, E. (2003) Isotopic evidence for Late Jurassic–Early Cretaceous climate change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 202, 97–118.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-

- isotope event recorded in terrestrial plants. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 495–509.
- Hallam, A., 1985. A review of Mesozoic climates. *Journal of the Geological Society of London* 142, 433–445.
- Hasegawa, H., Tada, R., Jiang, X., Suganuma, Y., Imsamut, S., Charusiri, P., Ichinnorov, N., Khand, Y., 2011. Drastic shrinking of the Hadley circulation during the mid-Cretaceous supergreenhouse. *Climate of the Past Discussions* 7, 119–151.
- Hay, W.W., 2000. Climate models for a warm Earth – is something missing? *EOS, Transactions American Geophysical Union* 81 (48 Suppl), F695.
- Hay, W., 2008. Evolving ideas about the Cretaceous climate and ocean circulation, *Cretaceous Research*, 29, 725–753.
- Heggie, D.T., 1992. Organic matter and paleochemistry of Cretaceous sediments from the Argo and Gascoyne Abyssal Plains, northeastern Indian Ocean. In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., *Procedure ODP, Scientific Results*, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 225–236.
- Henderson, R.A., Crampton, J.S., Dettmann, M.E., Douglas, J.G., Haig, D., Shafik, S., Stilwell, J.D., Thulborn, R.A., 2000. Biogeographical observations on the Cretaceous biota of Australasia. *Memoirs of the Association of Australian Palaeontologists* 23, 355–404.
- Hotinski, R.M., Toggweiler, J.R., 2003. Impact of a Tethyan circumglobal passage on ocean heat transport and “equable” climate. *Paleoceanography* 18, doi: 10.1029/2001PA000730.
- Hu, X., Wagreich, M., Yilmaz, I.O., 2012. Marine rapid environmental/climatic change in the Cretaceous greenhouse world. *Cretaceous research* 38, 1–6.
- Hudson, J.D., Anderson, T.F., 1989. Ocean temperatures and isotopic compositions through time. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 80, 183–192.
- Huff, W.D., 1993. Cretaceous clay mineralogy of the continental rise off the east coast of the United States, site 603, deep sea drilling project leg 93. Initial reports DSDP Washington (US. Government Printing office).
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11. doi:10.1029/2009GC002788.
- Jenkyns, H., Schouten-Huibers, L., Schouten, S., Damsté, J.S.S., 2012. Warm Middle Jurassic–Early Cretaceous high-latitude sea-surface temperatures from the Southern Ocean. *Climate of the Past* 8, 215–226.
- Jenkyns, H.C., Forster, A., Schouten, S., Damsté, J.S.S., 2004. High temperatures in the late Cretaceous Arctic Ocean. *Nature* 432 (7019), 888–892.
- Kaminski, M.A., Baumgartner, P.O., Bown, P.R., Haig, D.W., McMinn, A., Moran, M.J., Mutterlose, J., Ogg, J.G., 1992. Magnetobiostratigraphic synthesis of Leg 123: Sites 765 and 766 (Argo Abyssal Plain and Lower Exmouth Plateau). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 123, 717–737.
- Kemper, E., 1987. Das Klima der Kreide-Zeit. *Geologisches Jahrbuch Reihe A* 96, 5–185.
- Kemper, E., Schmitz, H.-H., 1975. Stellate nodules from the upper Deer Bay Formation (Valanginian) of Arctic Canada. *Geological Survey of Canada Paper* 75, 109–119.
- Kessels, K., Mutterlose, J., Michalzik, D., 2006. Early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian) calcareous nannofossils and isotopes of the northern hemisphere: proxies for the understanding of Cretaceous climate. *Lethaia* 39, 157–172.
- Kuhn, O., Weissert, H., Föllmi, K.B., Hennig, S., 2005. Altered carbon cycling and trace-metal enrichment during the late Valanginian and early Hauterivian. *Eclogae Geologicae Helveticae* 98, 333–344.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Hochuli, P.A., Pauly, S., Morales, C., Adatte, T., Föllmi, K., Ploch, I., Mutterlose, J., 2013. Reconstructing Valanginian (early Cretaceous) mid-latitude vegetation and climate dynamics based on spore-pollen assemblages. *Review of Palaeobotany and Palynology* 197, 50–69.
- Lebedeva, N.K., Nikitenko, B.L., 1999. Dinoflagellate cysts and microforaminifera of the Lower Cretaceous Yatria River section, Subarctic Ural, NW Siberia (Russia). *Biostratigraphy, palaeoenvironmental and palaeogeographic discussion*. *Grana*, 38, 134–143.
- Lini, A., Weissert, H., Erba, E., 1992. The Valanginian carbon isotope event: a first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous. *Global Change Special Issue, Terra Nova* 4, 374–384.
- Littler, K., Robinson, S.A., Bown, P.R., Nederbragt, A.J., Pancost, R.D., 2011. High sea-surface temperatures during the Early Cretaceous Epoch. *Nature Geoscience* 4, 169–172.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Garcia, H. E., in *World Ocean Atlas 2005, Temperature Vol. 1* (ed. Levitus, S.) (NOAA Atlas NESDIS Vol. 61, US Government Printing Office, 2006).
- Ludden, J.N., Gradstein, F.M., et al., 1990. *Proc. ODP, Init. Repts.*, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Manivit, H., 1979. Les nannofossiles. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype Mesogéen de l'Étage Valanginien* (Sud-Est de la France). *Les Stratotypes Français*, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 87–98.
- McArthur, J.M., Janssen, N.M.M., Reboulet, S., Leng, M.J., Thirlwall, M.F., van de Schootbrugge, B., 2007. Palaeotemperatures, polar ice-volume, and isotope stratigraphy (Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$): The Early Cretaceous (Berriasian, Valanginian, Hauterivian). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 248, 391–430.
- McArthur, J.M., Mutterlose, J., Price, G.D., Rawson, P.F., Ruffell, A., Thirlwall, M.F., 2004. Belemnites of Valanginian, Hauterivian and Barremian age: Sr-isotope stratigraphy, composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Na, Sr, Mg), and palaeoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 202, 253–272.
- McCabe, P.J., Totman Parrish, J., 1992. Tectonic and climatic controls on the distribution and quality of Cretaceous coals. In: McCabe, P.J., Totman Parrish, J. (Eds.), *Controls on the Distribution and Quality of Cretaceous Coals: Geological Society of America, Special Publication*, vol. 267, pp. 1–16.
- McLoughlin, S., Tosolini, A.M.P., Nagalingum, N.S., Drinnan, A.N., 2002. Early Cretaceous (Neocomian) flora and fauna of the Lower Strzelecki Group, Gippsland Basin, Victoria. *Memoir 26 of the Association of Australasian Paleontologists* 26, 1–144.
- Millot, G., 1964. *Géologie des Argiles*. Paris (Masson).

- Moore, D.M., Reynolds, R.C.J., 1997. X-Ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York, 378 pp.
- Mutterlose, J., 1992a. Biostratigraphy and paleobiogeography of Early Cretaceous calcareous nannofossils. *Cretaceous Research* 13, 167–189.
- Mutterlose, J., 1992b. Lower Cretaceous Nannofossil Biostratigraphy off northwestern Australia. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 123, 343–368.
- Mutterlose, J., Brumsack, H., Flögel, S., Hay, W., Klein, C., Langrock, U., Lipinski, M., Ricken, W., Söding, E., Stein, R., Swientek, O., 2003. The Greenland-Norwegian Seaway: a key area for understanding Late Jurassic to Early Cretaceous paleoenvironments. *Paleoceanography* 18 2001PA000625.
- Mutterlose, J., Malkoc, M., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2012. Reconstruction of vertical temperature gradients in past oceans—proxy data from the Hauterivian–Early Barremian (Early Cretaceous) of the Boreal Realm. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 363–364, 135–143.
- Mutterlose, J., Malkoc, M., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., Forster, A., 2010. TEX₈₆ and stable $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometry of early Cretaceous sediments: Implications for belemnite ecology and paleotemperature proxy application. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 286–298.
- Otto-Bliesner, B.L., Upchurch Jr., G.R., 1997. Vegetation-induced warming of high-latitude regions during the Late Cretaceous period. *Nature* 385, 804–807.
- Petschick, R., 2000. MacDiff 4.2.5 manual Available at http://www.geologie.unifrankfurt.de/Staff/Homepages/Petschick/PDFs/MacDiff_Manual_E.pdf 2000.
- Podlaha, O.G., Mutterlose, J., Veizer, J., 1998. Preservation of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in belemnite rostra from Jurassic/Early Cretaceous successions. *American Journal of Science* 298, 324–347.
- Poulsen, C.J., Barron, E.J., Arthur, M.A., and Peterson, W.H., 2001. Response of the mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO₂ forcings: *Paleoceanography* 16, 1–17.
- Poulsen, C.J., Gendaszek, A.S., Jacob, R.L., 2003. Did the rifting of the Atlantic Ocean cause the Cretaceous thermal maximum? *Geology* 31, 115–118.
- Price, G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* 48, 183–210.
- Price, G.D., Mutterlose, J., 2004. Isotopic signals from late Jurassic–early Cretaceous (Volgian–Valanginian) subArctic Belemnites, Yatria River, Western Siberia. *Journal of the Geological Society, London* 161, 959–968.
- Price, G.D., Nunn, E.V., 2010. Valanginian isotope variation in glendonites and belemnites from Arctic Svalbard: transient glacial temperatures during the Cretaceous greenhouse. *Geology* 38, 251–254.
- Price, G.D., Passey, B.H., 2013. Dynamic polar climates in a greenhouse world: Evidence from clumped isotope thermometry of Early Cretaceous belemnites. *Geology* 41, 923–926.
- Price, G.D., Ruffell, A.H., Jones, C.E., Kalin, R.M., Mutterlose, J., 2000. Isotopic evidence for temperature variation during the Early Cretaceous. *Journal of Geological Society of London* 157, 335–343.
- Price, G.D., Twitchett, R.J., Smale, C., Marks, V., 2009. Isotopic analysis of the life history of the enigmatic squid *Spirula spirula*, with implications for studies of fossil cephalopods. *Palaios* 24, 273–279.
- Price, G.D., Williamson, T., Henderson, R.A., Gagan, M.K., 2012. Barremian–Cenomanian palaeotemperatures for Australian seas based on new oxygen-isotope data from belemnite rostra. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 358–360, 27–39.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18, 1029–1041.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Reisberg, L., 2005. Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 705–720.
- Rawson, P.F., Curry, D., Dilley, F.C., Hancock, J.M., Kennedy, W.J., Neale, J.W., Wood, C.J., Worssam, B.C., 1978. A correlation of Cretaceous rocks in the British Isles. *Geological Society of London Special Reports* 9.
- Reboulet, S., Rawson, P.F., Moreno-Bedmar, J.A., (reporters), et al. (20 co-authors), 2011. Report on the 4th International Meeting of the IUGS Lower Cretaceous Ammonite Working Group, the “Kilian Group” (Dijon, France, 30th August 2010). *Cretaceous Research* 32, 786–793.
- Révész, K., Landwehr, J.M., 2002. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO₃ measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Commun. Mass Spec* 16, 2102–2114.
- Robert, C., Chamley, H., 1990. Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous–Tertiary passage. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 79, 205–219.
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuß, E., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planetary Science Letters* 204, 265–274.
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Forster, A., Van Breugel, Y., Kuypers, M.M.M., Damsté, J.S.S., 2003. Extremely high sea-surface temperatures at low latitudes during the middle Cretaceous as revealed by archaeal membrane lipids. *Geology* 31 (12), 1069–1072.
- Scotese, C. R., 2001. *Atlas of Earth History, Volume 1, Paleogeography, PALEOMAP Project*, Arlington, Texas, 52 pp.
- Scotese, C. R., Gahagan, L.M., Larson, R.L., 1988. Plate tectonic reconstruction of the Cretaceous and Cenozoic ocean basins. *Tectonophysics*, 155, 27–48.
- Shackleton, N.J., Kennett, J.P., 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*, pp. 743–756.
- Singer, A., 1984. The palaeoclimatic interpretation of clay minerals in sediments – a review. *Earth Science Review* 21, 251–293.
- Sinninghe Damsté, J.S., van Bentum, E.C., Reichert, G.J., Pross, J., Schouten, S., 2010. A CO₂ decrease-driven cooling and increased latitudinal temperature gradient

- during the mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 97–103.
- Smith, A.G., Smith, D.G., Funnell, B.M., 1994. *Atlas of Mesozoic and Cenozoic Coastlines*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Smith, E., Vazquez, J., Tran, A., Sumagaysay, R., 1996. Satellite-derived Sea Surface Temperature Data. NOAA/NASA Pathfinder Program (http://www.agu.org/eos_elec/95274e.html).
- Spicer, R.A., Parrish, J.T., 1990. Late Cretaceous–early Tertiary palaeoclimates of northern high latitudes: a quantitative view. *Journal of the Geological Society, London* 147, 329–341.
- Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F., 2006. Orbital tuning of a Lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). *Paleoceanography* 21, PA4212.
- Thibault, N., Gardin, S., 2010. The calcareous nannofossil response to the end-Cretaceous warm event in the Tropical Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 291, 239–252.
- Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Review* 49, 201–221.
- Upchurch Jr., G.R., Otto-Bliesner, B.L., Scotese, C., 1998. Vegetation-atmosphere interactions and their role in global warming during the latest Cretaceous. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 353, 97–112.
- van de Schootbrugge, B., Föllmi, K., Bulot, L.G., Burns, S.J., 2000. Paleoclimatographic changes during the early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 15–31.
- Wagner, T., Herrle, J.O., Damsté, J.S.S., Schouten, S., Stüster, I., Hofmann, P., 2008. Rapid warming and salinity changes of Cretaceous surface waters in the subtropical North Atlantic. *Geology* 36, 203–206.
- Weaver, C.E., 1990. *Clays, Muds and Shales*. Elsevier, Amsterdam.
- Weissert, H., Bernoulli, D., 1985. A transform margin in the Mesozoic Tethys: evidence from the Swiss Alps. *Geol. Rundsch.* 74, 665–679.
- Weissert, H., Lini, A., 1991. Ice Age interludes during the time of Cretaceous greenhouse climate? In: Mueller, D.W., McKenzie, J.A., Weissert, H. (Eds.), *Controversies in Modern Geology*. Academic Press, London, pp. 173–191.
- Westermann, S., Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Fleitmann, D., Matera, V., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2013. Paleoenvironmental changes during the Valanginian: new insights from variations in phosphorus contents and bulk- and clay mineralogies in the western Tethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 392, 196–208.
- Westermann, S., Föllmi, K.B., Adatte, T., Matera, V., Schnyder, J., Fleitmann, D., Fiet, N., Ploch, I., Duchamp-Alphonse, S., 2010. The Valanginian $\delta^{13}\text{C}$ excursion may not be an expression of a global anoxic event. *Earth Planetary Science Letter* 290, 118–131.
- Winterer, E. L., 1991. The Tethyan Pacific during Late Jurassic and Cretaceous times, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 87, 253–265.
- Zakharov, V.A., Bogomolov, Y.I., Il'ina, V.I., Konstantinov, A.G., Kurushin, N.I., Lebedeva, N.K., Meledina, S.V., Nikitenko B.L., Sobolev, E.S., Shurygin, B.N., 1997. Boreal zonal standard and biostratigraphy of the Siberian Mesozoic: Russian *Geology and Geophysics* 8, p. 965–993.
- Ziegler, A.M., Raymond, A.L., Gierlowski, T.C., Horrell, M.A., Rowley, D.B., Lottes, A.L., 1987. Coal, climate and terrestrial productivity: the present and the early Cretaceous compared. *Geological Society Special Publication* 32, 22–49.
- Zhou, J., Poulsen, C.J., Pollard, D., White, T.S., 2008. Simulation of modern and middle Cretaceous marine $\delta^{18}\text{O}$ with an ocean–atmosphere general circulation model. *Paleoceanography* 23, PA3223.
- Zhou, J., Poulsen, C.J., Rosenbloom, N., Shields, C., Briegleb, B., 2012. Vegetation-climate interactions in the arm mid-Cretaceous. *Climate of the Past* 8, 565–576.

3. Synthèse

Ce troisième axe de recherche visait à mieux contraindre le climat du Valanginien à l'échelle globale. Les nouvelles données acquises sur le site ODP 765C, sur la marge nord-ouest australienne (53°S), couplées à la synthèse de l'ensemble des données géochimiques et minéralogiques montrent que les données de $\delta^{18}\text{O}$ et du cortège argileux sont de bons proxys paléoclimatiques pour le Valanginien. De nombreux points importants ont été soulignés :

➤ Les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{roche totale}}$ et du TEX_{86} représentent les **températures des eaux de surface** tandis que les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bélemnites}}$ expriment les **températures des eaux de fonds**. La signature du cortège argileux dans le registre sédimentaire reflète plusieurs processus, le **transport différentiel des argiles**, les **conditions d'altération** dans les zones sources ou encore **l'altération sous marine de matériel volcanique**. Seul les enregistrements minéralogiques reflétant les conditions d'hydrolyses sur les continents ont été retenus.

➤ Les reconstitutions des températures des eaux de surface et des eaux plus profondes a permis d'estimer **deux gradients de températures latitudinaux**. Le gradient thermique latitudinal de surface a été estimé à environ **0,15°C/° de latitude** pour l'Hémisphère Sud. Le gradient thermique latitudinal des eaux de fond a été estimé à environ **0,09°C/° de latitude** pour l'Hémisphère Sud et à environ **0,14°C/° de latitude** pour l'Hémisphère Nord. Ces résultats confirment **un faible gradient thermique latitudinal** par rapport à l'actuel.

➤ La compilation des paléotempératures et des données minéralogiques (argiles) a permis l'identification de **trois ceintures climatiques au cours du Valanginien** :

- (1) une **ceinture aride** dans le Proto Océan Nord Atlantique (15-17°N), marquée par des conditions très chaudes (32-34°C) et plutôt sèches.
- (2) une **ceinture subtropicale** dans le domaine de la marge Nord-Ouest téthysien (25-30°N), marquée par des changements climatiques significatifs avec l'enregistrement d'un climat chaud et humide au cours du shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$, évoluant vers des conditions plus sèches et plus froides dans la zone à *Verrucosum* (Valanginien supérieur).
- (3) une **ceinture chaude et tempérée** aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord (40 à 70°N) et Sud (53°S), marquée par des conditions chaudes, stables (24-28°C) et probablement sèches.

➤ Le couplage d'un forçage **tectonique** et **orbital**, avec des **forçages internes** au système Terre-océan-atmosphère (**paléogéographie, végétation, circulation océanique/atmosphérique**) semble contrôler la **disposition de ces ceintures climatiques**. La réorganisation paléogéographique générale au cours du Jurassique-Crétacé inférieur a joué un rôle primordial dans l'organisation de la circulation atmosphérique et océanique. C'est particulièrement le cas avec la mise en place d'un **courant chaud et très salé** d'Est en Ouest et appelé le **courant circum téthysien**. La **configuration restreinte** du golf du Proto Océan Atlantique soumis à l'influence continue de ce courant peut expliquer la mise en place d'une ceinture aride à ces latitudes. La **densification du couvert végétal** aux moyennes et hautes latitudes entraîne probablement la mise en place de boucle de rétroactions positives maintenant des conditions chaudes et stables aux pôles. Par ailleurs l'expression des paramètres orbitaux, sur la circulation atmosphérique et notamment la **position de la zone de convergence inter-tropicale**, est probablement responsable du développement d'une ceinture climatique subtropicale aux moyennes latitudes.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La problématique générale de cette thèse consistait à restituer les changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques du Valanginien, pour une meilleure compréhension des processus régionaux versus globaux. Pour cela, trois axes de recherche ont été développés au cours de ce travail sur la base d'une étude multi-analytique couplant des analyses sédimentologiques, paléontologiques, géochimiques, minéralogiques et cyclostratigraphiques. Ce travail s'est focalisé sur l'étude de deux bassins sédimentaires : le Bassin Vocontien, situé aux moyennes latitudes (25-30°N) et la plaine Abyssale Argo, située aux hautes latitudes de l'hémisphère sud (53°S). Dans le Bassin Vocontien, les coupes d'Orpierre et de La Charce/Arnayon ont été sélectionnées ; dans la plaine Argo, le site ODP 765C a été choisi. Afin d'aborder la problématique des changements à l'échelle globale un effort de synthèse a été effectué avec la comparaison des enregistrements de 23 coupes localisées dans cinq environnements de dépôt. Les principaux résultats de ce travail sont résumés ci dessous. Ils permettent une ouverture vers de nouvelles perspectives de recherches.

1. Les changements paléoenvironnementaux au Valanginien : des processus locaux, régionaux et globaux

Les résultats acquis au cours de ce travail, couplés à une synthèse bibliographique, ont permis de mieux discriminer dans les changements environnementaux enregistrés au Valanginien les processus locaux, régionaux et globaux (**Tableau 1-1**). Les processus diagénétiques et sédimentologiques ont été bien identifiés et déterminés sur des intervalles de temps précis. Pour ces intervalles de temps, les signaux minéralogiques et géochimiques n'ont pas été pris en compte pour remonter aux conditions paléoclimatiques.

Ainsi il a été démontré qu'à l'échelle locale et régionale, certains processus diagénétiques ou sédimentologiques pouvaient modifier la signature géochimique ou minéralogique du matériel détritique. De tels processus avaient été mis en évidence à faible résolution temporelle sur des séries du Crétacé inférieur (épaisseur de 700 m). Il est effectif sur des séries étudiées à haute résolution temporelle au Valanginien, le long d'un transect NW-SE (La Charce/Arnayon-Orpierre-Angles). Plus particulièrement, la diagenèse d'enfouissement se matérialise dans les assemblages minéralogiques, par le remplacement progressif des minéraux argileux de type smectite en illite en direction de la partie orientale du bassin. Par ailleurs, il a été confirmé que les processus sédimentologiques imputables à la mise en place d'un système turbiditique perturbaient les signaux minéralogiques et géochimiques dans le NW du Bassin Vocontien. Ce système turbiditique serait lié à des déstabilisations de pentes en relation avec les variations du niveau marin. Plus particulièrement, il a été démontré qu'un transport différentiel de matériel était mis en place au Valanginien inférieur. Cette différenciation est imputable aux variations du niveau marin, de par les variations de la distance à la côte (augmentation vs diminution) et de par la profondeur des environnements (distaux vs proximaux).

Une fois les processus diagénétiques et sédimentologiques locaux discriminés, la compilation des variations temporelles en $\delta^{18}\text{O}$, interprétées en terme de paléotempératures, et des données minéralogiques, reflétant les conditions d'hydrolyses sur les continents, a permis d'identifier trois ceintures climatiques au cours du Valanginien. Le domaine nord-ouest téthysien (25-30°N) semble être tributaire d'une ceinture subtropicale, marquée par des changements climatiques rapides. Les augmentations des flux terrigènes et des flux de kaolinite calculés pour la coupe d'Orpierre, en accord avec les variations temporelles en $\delta^{18}\text{O}$ et les autres indices climatiques (palynologie, cortège argileux), mettent en évidence et confirment la mise en place d'un climat chaud et humide au cours du shift isotopique en $\delta^{13}\text{C}$. Ces conditions évoluent dans la zone à *Verrucosum* (Valanginien supérieur) vers un climat plus sec et probablement plus froid. Le domaine Proto Atlantique nord (15-17°N) est quant à lui, probablement dominé par la mise en place d'une ceinture aride marquée par des températures chaudes et stables, sous de conditions faiblement hydrolysantes. Enfin les hautes latitudes Nord (40 à 70°N) et Sud (53°S) semblent être marquées par des conditions chaudes, stables et probablement sèches.

processus paléoenvironnementaux locaux, régionaux et globaux		
LOCAUX	REGIONAUX	GLOBAUX
<ul style="list-style-type: none"> -empreinte diagénétique -processus sédimentaires: <ul style="list-style-type: none"> *transport différentiel des argiles *dépôts gravitaires: turbidites 	<ul style="list-style-type: none"> -domaine nord-ouest téthysien: ceinture subtropicale; changements climatiques rapides : <ul style="list-style-type: none"> *climat à effet de serre pendant l'excursion isotopique en $\delta^{13}\text{C}$, durée: 653 ka *conditions moins hydrolysantes avec un refroidissement dans la zone à ammonite <i>Verrucosum</i>, durée: 576 ka -domaine du proto océan Atlantique: ceinture aride <ul style="list-style-type: none"> *climat très chaud et stable *conditions arides -domaine des hautes latitudes Nord et Sud : ceinture chaude tempérée <ul style="list-style-type: none"> *conditions relativement chaudes *probablement sèche 	<ul style="list-style-type: none"> -excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$: perturbation du cycle du carbone, durée: 2,08 Ma -gradient thermique latitudinal plus faible que l'actuel, couvert végétal important -Absence de glace polaire permanente

forçage orbital

forçage tectonique

Tableau 1-1 : Synthèse des processus environnementaux ayant des impacts locaux, régionaux et globaux au Valanginien.

A l'échelle régionale et globale, le couplage d'un forçage tectonique et orbital, avec des forçages internes au système Terre-Océan-Atmosphère (végétation, paléogéographie ou circulations océanique et atmosphérique) semble contrôler la nature et la disposition des ces ceintures. La réorganisation paléogéographique générale au cours du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur a joué un rôle primordial dans l'organisation globale de la circulation océanique et atmosphérique. C'est particulièrement le cas avec la mise en place d'une circulation thermohaline d'Est en Ouest (courant circum téthysien). La configuration morphologique du Proto Océan Nord Atlantique couplée à une influence continue du courant circum téthysien peut expliquer la mise en place d'une ceinture aride à ces latitudes. La densification du couvert végétal aux moyennes et hautes latitudes entraîne

probablement la mise en place de boucle de rétroactions positives, favorisant le maintien de conditions chaudes et stables aux pôles et l'absence de glace permanente. Cette configuration aurait ainsi permis la mise en place et le maintien d'un faible gradient thermique latitudinal. Par ailleurs l'expression des paramètres orbitaux, sur la circulation atmosphérique et notamment la position de la zone de convergence inter tropicale, est probablement responsable du développement d'une ceinture climatique subtropicale aux moyennes latitudes. Ceci est en accord avec la forte correspondance entre les cycles d'excentricités et les conditions plus humides enregistrées à Orpierre. Les changements climatiques dans le domaine nord-ouest téthysien pourraient être principalement liés à des changements d'insolation d'origine orbitale.

2. L'épisode Weissert : un épisode exceptionnel durant le Crétacé ?

Longtemps, les perturbations du cycle du carbone au Valanginien ont été comparées aux deux autres grandes perturbations du cycle du carbone au Crétacé, celle de l'Aptien inférieur et celle du Cénomanién–Turonien, associé à des dépôts riches en matière organique (Niveaux Selli et Bonarelli respectivement). A la différence du Valanginien, ces dernières sont associées à des événements anoxiques globaux (OAE) respectivement nommés OAE1a et OAE2. Il est vrai que l'ensemble de ces perturbations est représenté dans les archives sédimentaires, par une excursion positive des isotopes du carbone (amplitude de quelques ‰), une crise des organismes producteurs de carbonates et la mise en place de conditions de type greenhouse (**Tableau 2-1**). Cependant, il a été démontré dans ce travail que les facteurs forçants la perturbation du cycle du carbone du Valanginien différaient des facteurs forçants les perturbations du cycle du carbone de l'Aptien inférieur et du Cénomanién–Turonien.

Les perturbations majeures du Crétacé: les changements au Valanginien sont-ils comparables à ceux enregistrés dans l'Aptien inférieur (OAE1a) et à la transition Cénomanién-Turonien (OAE2)?			
SIMILARITES	DIFFERENCES		
		Valanginien	OAEs
	-excursion positive en $\delta^{13}\text{C}$: perturbation du cycle du carbone	-facteur forçant -paramètres orbitaux -tectonique	-activités volcaniques : élévation du taux de CO_2 atmosphérique
	-dynamique du cycle du carbone	-longue perturbation dans la dynamique du cycle du carbone (>2 Ma)	-rapide et intense perturbation dans la dynamique du cycle du carbone (<150 Ma)
	-crise des organismes producteurs de carbonate	-production organique -absence de dépôts marin globaux riches en matière organique en lien à l'absence de conditions anoxiques marine -stockage massif de matière organique sur le continent	-dépôts marins globaux riches en matière organique associée à des conditions anoxiques
-mise en place d'un climat à effet de serre: réchauffement de 4 à 8°C pendant le shift	-durée des perturbations	-longue perturbation des changements climatiques: ~653 ka	-changements climatiques abrupt : ~100 ka

Tableau 2-1 : Comparaison entre les perturbations enregistrées au Valanginien et les perturbations enregistrées à l'Aptien inférieur (OAE1a) et à la transition Cénomanién-Turonien (OAE2).

Plus particulièrement, ce travail a mis l'accent, grâce à l'élaboration d'un modèle d'âge robuste pour le Valanginien, sur la durée de ces grandes perturbations paléoenvironnementales, afin de discuter plus en détails, de la dynamique des changements climatiques. L'étude cyclostratigraphique menée sur les alternances marno-calcaires de la coupe d'Orpierre a permis d'estimer une durée de 2,08 Ma pour l'épisode Weissert. Ainsi, la durée de cet épisode est 6 à 20 fois plus importante que celle estimée pour les autres shifts en $\delta^{13}\text{C}$ de l'Aptien inférieur et du Cénomaniens-Turonien (**Tableau 2-1**). Cela révèle une longue perturbation dans la dynamique du cycle du carbone. Cette différence se retrouve également lors de la mise en place des changements paléoenvironnementaux associés, puisqu'elle est estimée à 653 ka pour l'Episode Weissert contre 100 ka pour les changements de l'Aptien inférieur et du Cénomaniens-Turonien. Ces différences de durées sont probablement imputables à la dynamique des processus dans le système climatique. En effet il semblerait que les changements d'insolation induits par l'expression des paramètres orbitaux terrestres soient à l'origine des grandes perturbations du Valanginien. Une longue dynamique dans les changements environnementaux induit par un forçage orbital, pourrait préférentiellement affecter l'écosystème terrestre et favoriserait au Valanginien, une préservation accrue de la matière organique sur les continents. A l'opposé, au cours de l'Aptien et du Cénomaniens-Turonien, l'élévation abrupte du niveau de CO_2 atmosphérique en relation avec une intense activité volcanique (province ignée : trapps) entraînerait des changements environnementaux abruptes qui se caractériseraient par la mise en place de conditions anoxiques globales, et entraîneraient une préservation importante de la matière organique en domaine marin.

Ces résultats montrent que l'épisode Weissert représente un épisode exceptionnel pour le Crétacé.

3. Perspectives

L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse met en évidence de nouvelles questions scientifiques et ouvre vers de nombreuses perspectives scientifiques :

- 1) L'une des premières perspectives serait de multiplier les études multi analytiques (géochimie, minéralogie, paléontologie) à haute résolution temporelle, aux hautes latitudes de l'hémisphère nord et sud. En effet il est crucial pour mieux comprendre la dynamique du climat à l'échelle du globe, et notamment le rôle et l'importance de chaque forçage interne dans le système Terre-Océan-Atmosphère, de compléter la base de données globale effectuée dans ce travail.
- 2) Au delà de cet aspect il serait capital de tester ces données analytiques, dans des modèles climatiques, dans l'optique de valider (ou non) les interprétations basées sur les enregistrements

minéralogiques et géochimiques. De nombreuses interrogations existent encore : Quels peuvent être les processus à l'origine d'un gradient thermique latitudinal plus faible au Crétacé inférieur? Et quel peut être la part et le rôle du transfert de chaleur via la circulation océanique ou atmosphérique dans le système climatique global ? La végétation et la paléogéographie semblent avoir un rôle important comme cela a été modélisé pour d'autres périodes au Crétacé ou au Miocène (Upchurch et al., 1998 ; Zhou et al., 2012). Mais il serait intéressant de tester individuellement la contribution de chacun. L'utilisation de modèles de simulation permettrait d'aborder ces problématiques autour des interactions entre paléogéographie, végétation, circulations océanique et atmosphérique, et climat global au Valanginien.

3) Il existe très peu d'études focalisées sur une reconstitution précise de la circulation océanique au Valanginien. Particulièrement l'Arctique semble jouer un rôle important avec la mise en place d'un site potentiel d'eau profonde qui a pu être connecté avec les eaux du Pacifique par le corridor du Canada (Mutterlose et al., 2003). De même des connections entre le domaine boréal et le domaine téthysien se mettent en place au cours du Valanginien supérieur, permettant l'entrée par le corridor de Pologne d'eaux froides dans la Téthys (Mutterlose et al., 2003). Quel peut être l'impact d'une courantologie d'eau profonde sur la circulation globale et particulièrement sur les changements climatiques globaux ? Les isotopes du néodyme apparaissent comme un traceur parfaitement adapté pour aborder ces problématiques. De plus le développement récent de nouveaux supports d'analyses permet de travailler sur des études à haute résolution temporelle (Charbonnier et al., 2012).

4) Enfin il serait particulièrement intéressant de se focaliser sur de récentes techniques analytiques comme le TEX₈₆ ou encore le Δ_{47} . Ces nouveaux outils, indépendant du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer, offrent plusieurs perspectives particulièrement novatrices. Tout d'abord l'utilisation d'un outil comme le TEX₈₆ permettrait d'acquérir les températures des eaux de surfaces, ce qui manque cruellement dans l'espace et dans le temps. Une comparaison avec les données de $\delta^{18}\text{O}$ obtenues sur rostrum de bélemnites confirmerait ou infirmerait l'hypothèse de l'enregistrement d'un signal de fond par les bélemnites. Enfin l'utilisation du Δ_{47} semble particulièrement intéressante car ce nouvel outil permettrait, par des comparaisons avec des données de $\delta^{18}\text{O}$, d'avoir une idée de la composition en $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer (Price et Passey, 2013). Jusqu'à présent, lors de l'utilisation de la composition en $\delta^{18}\text{O}$ sur fraction biogénique (bélemnites, bivalves, dents de poissons, foraminifères) celui ci est systématiquement estimé, introduisant une source d'incertitude dans le résultat final. Cette incertitude est particulièrement plus importante dans les environnements des hautes latitudes soumis à un régime de précipitation plus intense, introduisant une incertitude plus importante quant à notre capacité à estimer des paléotempératures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-A-

- Abed, A.M., 1982. Depositional environments of the Early Cretaceous Kurnib (Hatira) Sandstones, north Jordan. *Sedimentary Geology* 31, 267–279.
- Abelson, M., Agnon, A., Almogi-Labin, A., 2008. Indications for control of the Iceland plume on the Eocene–Oligocene « greenhouse–icehouse » climate transition. *Earth and Planetary Science Letters* 265, 35–48.
- Adatte, T., 1988. Etude sédimentologique, minéralogique, micropaléontologique et stratigraphique du Berriasien –Valanginien du Jura central. PhD thesis Neuchâtel, 481 pp.
- Adatte, T., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002. Late Cretaceous to Early Palaeocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 165–196.
- Adatte, T., Stinnesbeck, W., Hubberten, H., Remane, J., Guadalupe, L.O., 2001. Correlation of a Valanginian stable isotopic excursion in Northeastern Mexico with the European Tethys, in: Bartolini, C., Buffler, R. T., Cantu-Chapa, A., (Eds.), *The Western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basins, and Petroleum Systems*. AAPG Memoir 75, 371–388.
- Adatte T., Stinnesbeck, W., Keller, G., 1996. Lithostratigraphic and mineralogical correlations of near-K-T boundary clastic sediments in northeastern Mexico: implications for mega-tsunami or sea-level changes? *Geological Society of America Special Paper* 37, 197–210.
- Aguado, R., Company, M., Tavera, J., 2000. The Berriasian/Valanginian boundary in the Mediterranean region: new data from the Caravaca and Cehegín sections, SE Spain. *Cretaceous Research* 21, 1–21.
- Aguirre-Urreta, M.B., Price, G.D., Ruffell, A.H., Lazo, D.G., Kalin, R.M., Ogle, N., Rawson, P.F., 2008. Southern Hemisphere Early Cretaceous (Valanginian-Early Barremian) carbon and oxygen isotope curves from the Neuquen Basin, Argentina. *Cretaceous Research* 29, 87–99.
- Ainsworth, N.R., O'Neill, M., Rutherford, M.M., Clayton, G., Horton, N.F., Penny, R.A., 1987. Biostratigraphy of the Lower Cretaceous, Jurassic and late Triassic of the North Celtic Sea and Fastnet Basins. In: J. Brooks and K.W. Glennie (Editors), *Petroleum Geology of North West Europe*. Graham and Trotman, London, pp. 611–623.
- Allemann, F., Remane, J., 1979. Les faunes de calpionelles du Berriasien supérieur/Valanginien. In *Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien* (eds Busnardo, R., Thieuloy, J. P., Moullade, M.), pp. 99–109 (CNRS, Paris).
- Allen, P., 1975. Wealden of the Weald, Proclamations Geological Association 86, 389–438.
- Alley, N.F., Frakes, L.A., 2003. First known Cretaceous glaciation: Livingston tillite member of the Cadna-owie Formation, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 50, 139–144.
- Alsen, P., Rawson, P.F., 2005. The Early Valanginian (Early Cretaceous) ammonite *Delphinites* (*Pseudogarnieria*) from North-East Greenland. *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 201–212.
- Amodio, S., Ferreri, V., D'Argenio, B., Weissert, H., Sprovieri, M., 2008. Carbon-isotope stratigraphy and cyclostratigraphy of shallow-marine carbonates: the case of San Lorenzello, Lower Cretaceous of southern Italy. *Cretaceous Research* 29, 803–813.
- Applegate, J.L., Bergen, J.A., 1986. Cretaceous calcareous nannofossil biostratigraphy of sediments recovered from the Galicia Margin of Leg 103. In: Boillot, G., Winterer, E.L., et al. (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results*, vol. 103. Ocean Drilling Project, College Station, TX.

- Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., 1990. Hauterivian to Lower Aptian carbonate shelf sedimentation and sequence stratigraphy in the Jura and northern subalpine chains. In: M.E. Tucker (Ed), Carbonate Platforms. Special Publication of the International Association of Sedimentologists, 203–233.
- Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Boisseau, T., Darsac, C., Thieuloy, J.P., Vieban, F., 1982. Synchronisme des crises biologiques et paléogéographiques dans le Crétacé inférieur du S.E. de la France: un outil pour les corrélations plate-forme–bassin. *Géologie Méditerranéenne*, IX, 3, 153–165.
- Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Brumsack, H.J., Schlanger, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic-carbon-rich Cretaceous sequences, in *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*, NATO ASI Ser., vol. 304, edited by R. N. Ginsburg and B. Beaudoin, pp. 75–119.
- Atrops, F., Ferry, S., 1987. Les glissements sous-marins kimméridgiens du bassin subalpin, témoins possibles de variations eustatiques négatives. *Géologie Alpine*, Grenoble, Mémoire. H.S. 13, 179–185.
- Atrops, F., Reboulet, S., 1993. Nouvelles données sur la zonation par ammonites du Valanginien supérieur de l'hypostatotype d'Angles (Alpes de Haute Provence) et sur ces corrélations. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 2, 499–506.

-B-

- Barbarin, N., Bonin, A., Mattioli, E., Pucéat, E., Cappelletta, H., Gréselle, B., Pittet, B., Vennin, E., Joachimski, M., 2012. Evidence for a complex Valanginian nannoconid decline in the Vocontian basin (South East France). *Marine Micropaleontology* 84–85, 37–53.
- Barbu, V., Melinte-Dobrinescu, M.C., 2008. Latest Jurassic to earliest Cretaceous palaeoenvironmental changes in the Southern Carpathians, Romania : regional record of the Late Valanginian nutrification event. *Cretaceous Research* 29, 790–802
- Barrera, E., Johnson, C.C., 1999. Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System. *Geological Society of America Special paper* 332 Boulder, Colorado 445 pp.
- Barron, E. J., 1983. A warm, equable Cretaceous: The nature of the problem. *Earth Science Review* 19, 305–338.
- Barron, E.J., Washington, W.M., 1985. Warm Cretaceous climates: High atmospheric CO₂ as a plausible mechanism. In: *The carbon cycle and atmospheric CO₂: Natural variations Archean to present* (Eds E.T. Sundquist and W.S. Broecker), 32, pp. 546–553. Geophysical monograph, Washington, American Geophysical Union.
- Barron, E.J., Fawcett, P.J., Pollard, D., Thompson, S., 1993. Model simulations of Cretaceous climates : the role of geography and carbon dioxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London 341, 307–316.
- Barron, E.J., Fawcett, P.J., Peterson, W.H., Pollard, D., Thompson, S., 1995. A simulation of mid-Cretaceous climate. *Paleoceanography* 10, 953–962.
- Bartolini, A. 2003. Cretaceous radiolarian biochronology and carbon isotope stratigraphy of ODP Site 1149 (Northwestern Pacific, Nadezhda Basin). In: Ludden, J.N., Plank, T. & Escutia, C. (eds) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 185. Ms 185SR-011.

- Baudin, F., Bulot, L.G., Cecca, F., Coccioni, R., Gardin, S., Renard, M., 1999. Un équivalent du « Niveau Faraoni » dans le Bassin du Sud-Est de la France, indice possible d'un événement anoxique fini-Hauterivien étendu à la Téthys méditerranéenne. *Bulletin de la Société géologique de France* 170, 487–498.
- Baudin, F., Fiet, N., Coccioni, R., Galeotti, D., 1998. Organic matter characterisation of the Selli level (Umbria Marche Basin Central Italy). *Cretaceous Research* 19, 701–714.
- Baumberger, E., 1901. Facies und Transgressionen der untern Kreide. *Wiss. Beil. Ber. Töchtereschule Basel*, 1–44.
- Baumgartner, P.O., Bown, P., Marcoux, J., Mutterlose, J., Kaminski, M., Haig, D., McMinn, A., 1992. Early Cretaceous biogeographic and oceanographic synthesis of Leg 123 (off northwestern Australia). In Gradstein, F.M., Luden, J.N., et al., *Procedure ODP, Scientific Results, 123 : College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, 739–758.
- Beaudoin, B., 1977. Méthodes d'analyse sédimentaire et reconstitution du bassin : le Jurassique terminal-Berriasien des chaînes subalpines méridionales. PhD Thesis Université de Caen, 339 pp.
- Beaudoin, B., Joseph, P., Cojan, I., 1987. Résédimentation au Jurassique terminal-Berriasien: mécanismes et paléomorphologies. *Géologie Alpine* 13, 187–196.
- Beaudrimont, A.F., Dubois, P., 1977. Un bassin mésogéen du domaine péri-alpin: le Sud-Est de la France. *Bulletin Centres de Recherche Exploration et Production Elf-Aquitaine (Pau)* 1, 261–308.
- Bergman, N.M., Lenton, T.M., Watson, A.J., 2004. COPSE: a new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 304, 397–437.
- Berner, R.A., 1994. GEOCARB II: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 294, 56–91.
- Berner, R.A., 1999. A new look at the long-term Carbon Cycle. *GSA Today* 9, 2–6.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 301, 182–204.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science* 283, 641–683.
- Bersezio, R., Erba, E., Gorza, M., Riva, A., 2002. Berriasian–Aptian black shales of the Maiolica formation (Lombardian Basin, Southern Alps, Northern Italy): local to global events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 180, 253–275.
- Blakey, 2006. Paleogeographic map. <http://www2.nau.edu/rcb7/index.html>
- Blanc, E., Bulot, L.G., Paicheler, J.C., 1994. La coupe de référence de Montbrun les-Bains (Drôme, SE France): un stratotype potentiel pour la limite Berriasien-Valanginien. *Compte Rendu de l'Académie Science de Paris, serie II* 318, 101–108.
- Bonin, A., Vennin, E., Pucéat, E., Guiraud, M., Arnaud-Vanneau, A., Adatte, T., Pittet, B., Mattioli, E., 2012. Community replacement of neretic carbonate organisms during the late Valanginian platform demise: A new record from the Provence Platform. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 365–366, 57–80.
- Boning, P., Brumsack, H.J., Böttcher, M.E., Schnetger, B., Kallmeyer, C.J., Borchers, S.L., 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4429–4451.

- Bornemann, A., Mutterlose, J., 2008. Calcareous nannofossil and $\delta^{13}\text{C}$ records from the Early Cretaceous of the western Atlantic ocean: evidence for enhanced fertilization across the Berriasian–Valanginian transition. *Palaios* 23, 821–832.
- Bornemann, A., Norris, R.D., Friedrich, O., Beckmann, B., Schouten, S., Damste, J.S.S., Vogel, J., Hofmann, P., Wagner, T., 2008. Isotopic evidence for glaciation during the Cretaceous supergreenhouse. *Science* 319, 189–192.
- Bosellini, A., Morsilli, M., 1997. Lower Cretaceous drowning unconformity on the eastern flank of the Apulia Platform (Gargano Promontory, southern Italy). *Cretaceous Research* 18, 51–61.
- Boulila, S., 2008. Cyclostratigraphie des séries sédimentaires du Jurassique supérieur (Sud-Est de la France, Nord de la Tunisie) : contrôle astro-climatique, implications géochronologiques et séquentielles. PhD Thesis Université Pierre et Marie Curie, Paris. 313 pp.
- Boulila, S., Galbrun, B., Hinnov, L.A., Collin, P.Y., 2008a. High-resolution cyclostratigraphic analysis from magnetic susceptibility in a Lower Kimmeridgian (Upper Jurassic) marl-limestone succession (La Méouge, Vocontian Basin, France). *Sedimentary Geology* 203, 54–63.
- Boulila, S., Hinnov, L.A., Huret, E., Collin, P.-Y., Galbrun, B., Fortwengler D., Marchand, D., Thierry, J., 2008b. Astronomical calibration of the Early Oxfordian (Vocontian and Paris basins, France): consequences of revising the Late Jurassic time scale. *Earth and Planetary Science Letters* 276, 40–51.
- Bown, P.R., 1992. New calcareous nannofossil taxa from the Jurassic/Cretaceous boundary interval of Site 765 and 261, Argo Abyssal Plain. In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., Proc. ODP, Sci. Results, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 369–379.
- Bralower, T.J., Leckie, R.M., Sliter, W.V., Thierstein, H.R., 1995. An integrated Cretaceous microfossil biostratigraphy; geochronology time scales and global stratigraphic correlation. *SEPM Special Publication* 54, 65–79.
- Bralower, T.J., Premoli-Silva, I., Malone, M.J., 2002. New evidence for abrupt climate change in the Cretaceous and Paleogene: an ocean drilling program expedition to Shatsky Rise, northwest Pacific. *GSA Today* 12, 4–10.
- Bréhéret, J.G., 1994. The Mid-Cretaceous organic-rich sediments from the Vocontian Zone of the French southeast basin. In: Mascle, A. (Ed.), *Hydrocarbons and petroleum geology of France. : The European Association of Petroleum Geoscientists Special Publications*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 295–320.
- Brenchley, P.J., Marshall, J.D., Carden, G.A.F., Robertson, D.B.R., Long, D.G.F., Meidla, T., Hints, L., Anderson, T.F., 1994. Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period. *Geology* 22, 295–298.
- Brumsack, H.J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.* 78, 851–882.
- Brumsack, H.J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344–361.
- Budyko, M.I., Ronov, A.B., Yanshin, A.L., 1987. *History of the Earth's Atmosphere*. Springer-Verlag.
- Bulot, L.G., 1993. Stratigraphical implications of the relationships between ammonites and facies: examples taken from the Lower Cretaceous (Valanginian-Hauterivian) of the western Tethys. In *The Ammonoidea*:

- Environment, Ecology, and Evolutionary Change, Systematics Association Special Volume, 47. (ed. M. R. House). Oxford. 243-266.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., 1993. Implications chronostratigraphiques de la révision de l'échelle biostratigraphique du Valanginien supérieur et de l'Hauterivien du sud-est de la France. *Compte rendu de l'Académie des Sciences, Paris* 317, 387–394.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., 1994. Les biohorizons du Valanginien du Sud-Est de la France: un outil fondamental pour les corrélations au sein de la Téthys occidentale. *Géologie Alpine, Mémoire H. S.* 20, 15–41.
- Bulot, L.G., Blanc, E., Company, M., Gardin, S., Hennig, S., Hoedemaeker, J., Leereveld, H., Magniez-Jannin, F., Mutterlose, J., Pop, G., Rawson, P.F. 1996. The Valanginian stage. *Bulletin de l'institut royal des sciences naturelles de Belgique* 66, 11–18.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., Arnaud, H., Delanoy, G., 1994. The Lower Cretaceous of the South Vocontian Basin and margins. *Géologie Alpine* 20, 383–399.
- Bulot, L.G., Thieuloy, J.P., Blanc, E., Klein, J., 1992. Le cadre stratigraphique du Valanginien supérieur et de l'Hauterivien du Sud-Est de la France: Définition des biochronozones et caractérisation de nouveaux biohorizons. *Géologie Alpine* 68, 13-56.
- Busnardo, R., Thieuloy, J.P., 1979. Les zones d'ammonites du Valanginien. In *Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien (Sud-Est de la France). Les stratotypes français*, 6. (ed. C.N.R.S.). 58-68, 127-134.
- Busnardo, R., Le Hégarat, G., Magne, J., 1965. Le stratotype du Berriasien. *Mém. B.R.G.M.*, 34.
- Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M., 1979. Hypostratotype mésogéen de l'étage Valanginien (SE de la France). *Les Stratotypes Français*, vol. 6. C.N.R.S., Paris.
- Busson, G., Noël, D., 1991. Les nannoconidés indicateurs environnementaux des océans et mers épicontinentales du Jurassique terminal et du Crétacé inférieur. *Oceanol. Acta* 14, 333–356.

-C-

- Caldeira, K., Rampino, M.R., 1991. The mid-Cretaceous super plume, carbon dioxide, and global warming. *Geophysical Research Letters* 18, 987–990.
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67–88.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer- Verlag, Berlin. 623 pp.
- Channell, J.E.T., Erba, E., Lini, A., 1993. Magnetostratigraphic calibration of the late Valanginian carbon isotope event in pelagic limestones from northern Italy and Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters* 118, 145–166.
- Channell, J.E.T., Erban, E., Nakanishi, E., Tamaki, K., 1995. Late Jurassic-Early Cretaceous time scales and oceanic magnetic anomaly block models. In Berggren, W.A., et al. (Eds), *Geochronology, time scales and global stratigraphic correlation SEPM*, special pub. 54 : 51–63.
- Charbonnier, G., Pucéat, E., Bayon, G., Desmares, D., Dera, G., Durllet, C., Deconinck, J.F., Amédéo, F., Gourlan, A.T., Pellenard, P., Bomou, B., 2012. Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas : testing the potential of Fe-Mn oxyhydroxyde coatings on foraminifera tests for deep time investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99, 39–56.

- Chen, P.J., 1987. Cretaceous paleogeography in China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 59, 50–56.
- Chen, L.Q., Li, C.S., Chaloner, W.G., Beerling, D.J., Sun, Q.G., Collinson, M.E., Mitchell, P.L., 2001. Assessing the potential for the stomatal characters of extant and fossil Ginkgo leaves to signal atmospheric CO₂ change. *American Journal of Botany* 88, 1309–1315.
- Claypool, G.E., Baysinger, J.P., 1980. Analysis of organic matter in sediment cores from the Moroccan Basin, Deep Sea Drilling Project Sites 415 and 416. Initial Report Deep Sea Drilling Project 50, 605–608.
- Coccioni, R., Franchi, R., Nesci, O., Wezel, F.C., Battistini, F., Pallecchi, P., 1989. Stratigraphy and mineralogy of the Selli Level (Early Aptian) at the base of the Marne a Fucoidi in the Umbro-Marchean Apennines, Italy. In: Wiedmann, J. (Ed.), *Cretaceous of the Western Tethys. Proceedings 3rd International Cretaceous Symposium, Tübingen 1987*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, pp. 563–584.
- Coffins, M.F., Eldholm, O., 2001. Igneous Provinces, In: Editors-in-Chief: John H. Steele, Karl K. Turekian, and Steve A. Thorpe, Editor(s)-in-Chief, *Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2001, Pages 218–225.
- Coffin, M.F., Pringle, M.S., Duncan, R.A., Gladchenko, T.P., Storey, M., Müller, R.D., Gahagan, L.A., 2002. Kerguelen Hotspot Magma Output since 130 Ma. *Journal of Petrology* 43, 1121–1139.
- Company, M., Tavera, J. M., 1982. Los ammonites del tránsito Berriasense–Valanginiense en la región de Cehegín (prov. De Murcia, SE de España). *Cuadernos de Geología Ibérica* 8, 651–664.
- Compton, J.S., 1992. Early diagenesis and the origin of diagenetic carbonate in sediment recovered from the Argo Basin, northeastern Indian Ocean (Site 765). In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 77–88.
- Copplen, T.B., Schlanger, S.O., 1973. Oxygen and carbon isotope studies of carbonate sediments from site 167, Magellan Rise, Leg 17. Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office 17, 505–509.
- Coquand, H., 1871. Sur le Klippenkalk du département du Var et des Alpes-Maritimes. *Bulletin de la Société géologique de France* 28, 232pp.
- Cotillon, P., 1971. Le Crétacé inférieur de l'arc subalpin de Castellane entre l'Asse et le Var, *Stratigraphie et Sédimentologie. Mémoire du B. R.G.M, Bureau de Recherches Géologiques et Minières* 68, 1–243.
- Cotillon, P., 1984. Paléogéographie. In : Debrand-Passard, S. et al. (eds), *synthèse géologique du Sud-Est de la France. Mémoire du Bureau de Recherches Géologiques et Minières* 125, 328–330.
- Cotillon, P., 1985. Hauts-fonds de la marge Nord Est provençale au Crétacé inférieur. Un exemple de contrôle tectonique et bathymétrique. *Bulletin de la Section des Sciences IX*, 25–38.
- Cotillon, P., Rio, M., 1984. Cyclic sedimentation in the Cretaceous of DSDP site 535 and 540 (Gulf of Mexico), 534 (central Atlantic) and the Vocontian Basin (France). In: Buffler, R.T., Schlager, W., Pisiotto, K.A. (Eds), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project* 77, 339–376.
- Cotillon, P., Ferry, S., Gaillard, C., Jautée, E., Latreille, G., Rio, M., 1980. Fluctuations des paramètres du milieu marin dans le domaine Vocontien (France du Sud-Est) au Crétacé inférieur: mise en évidence par l'étude de formations marno-calcaires alternantes. *Bulletin de la Société Géologique de France* 22, 735–744.
- Crick, R.E., Ellwood, B.B., Hassani, A.E., Feist, R., 2000. Proposed magnetostratigraphy susceptibility

- magnetostratotype for the Eifelian–Givetian GSSP (Anti-Atlas, Morocco). *Episode* 23, 93–101.
- Crowell, J.C., 1999. Pre-Mesozoic ice ages: their bearing on understanding the climate system. *Geological Society of America Memoir* 192, 106 pp.

-D-

- Dalland, A., 1977. Erratic clasts in the Lower tertiary deposits of Svalbard-evidence of transport by winter ice. *Norsk Polarin. Arbok* 1976, 151–165.
- Danelian, T., Johnson, K., 2001. Patterns of biotic change in Middle Jurassic to early Cretaceous Tethyan radiolaria. *Marine Micropaleontology* 43, 239–260.
- Deckart, K., Féraud, G., S. Marques, L., Bertrand, H., 1998. New time constraints on dyke swarms related to the Paraná-Etendeka magmatic province, and subsequent South Atlantic opening, southeastern Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 80, 67–83.
- Deconinck, J.F., Chamley, H., 1983. Héritage et diagenèse des minéraux argileux dans les alternances marno-calcaires du Crétacé inférieur du domaine subalpin. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences (Paris)* 297 (2), 589–594.
- Deconinck, J.-F., Debrabant, P., 1985. Diagenèse des argiles dans le domaine subalpin: rôles respectifs de la lithologie, de l'enfouissement et de la surcharge tectonique. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 26, 321–330.
- Deconinck, J.F., Beaudoin, B., Charnley, H., Joseph, P., Raoult, J.F., 1985. Contrôles tectonique, eustatique et climatique de la sédimentation argileuse du domaine subalpin français au Malm-Crétacé. *Revue Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 26, 311–320.
- Dera, G., 2009. Le rôle des changements paléoclimatiques sur l'évolution de la biodiversité au Pleinsbachien et au Toarcien. PhD Thesis, Université de Bourgogne-Dijon, 319 pp.
- Dercourt, J., Gaetani, M., Vrielynck, B., Barrier, E., Bijou-Duval, B., Brunet, M.F., Cadet, J.P., Crasquin, S., Sandulescu, M., (eds) 2000. Atlas Peri-Tethys Paleogeographical maps. *CCGM/CGMW*, Paris, 24 maps and Explanatory Notes 1–269.
- Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B., (eds) 1993. Atlas Tethys Paleoenvironmental Maps. Gauthier-Villars, Paris, 307 p., 14 maps, 1 pl.
- Dercourt, J., Zonenshain, L.P., Ricou, L.E., Kazmin, V.G., Le Pichon, X., Knipper, A.L., Grandjacquet, C., Sborshchikov, I.M., Boulin, J., Sorokhtin, O., Geyssant, J., Lepvrier, C., Bijou-Duval, B., Sibuet, J.C., Sayostin, L.A., Westphal, M., Lauer, J.P., 1986. Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamir since the Lias. *Tectonophysics* 123, 241–315.
- Desor, E., 1854. Quelques mots sur l'étage inférieur du groupe Néocomien (Etage Valanginien). *Bulletin Société Neuchâtel des Sciences naturelles* 3, 172pp.
- Desor, E., Gressly, A., 1859. Etudes géologiques sur le Jura neuchâtelois. Leidecker. Neuchâtel.
- Dickens, G.R., 1994. An alternative source of manganese for Cenomanian and Turonian manganese occurrences of Israel. *Israel Journal of Earth Sciences* 43, 53–58.
- Ditchfield, P.W., 1997. High northern palaeolatitude Jurassic–Cretaceous palaeotemperature variation: New data from Kong Karls Land, Svalbard. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 130, 163–175.

- Donze, P., 1979. Les ostracodes. In: Busnardo, R., Thieuloy, J.P., Moullade, M. (Eds.), *Hypostratotype Mésogéen de l'Etage Valanginien (Sud-Est de la France). Les Stratotypes Français*, vol. 6. C.N.R.S., Paris, pp. 77–86.
- Douglas, R.G., Savin, S.M., 1973. Oxygen and carbon isotope analysis of Cretaceous and Tertiary foraminifera from the central North Pacific. Initial Report of the Deep-Sea Drilling Project 17: Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 591–605.
- Duchamps-Alphonse, S., 2006. Changements paléoenvironnementaux et production carbonatée hémipélagique de la marge Nord-Ouest téthysienne durant le Valanginien : Approches minéralogique, micropaléontologique et géochimique Université Paris Sud XI, Paris, 303 pp.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011. Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 302, 243–254.
- Duchamp-Alphonse, S., Gardin, S., Fiet, N., Bartolini, A.C., Blamart, D., Pagel, M., 2007. Fertilization of the northwestern Tethys (Vocontian basin, SE France) during the Valanginian carbon isotope perturbation: evidence from calcareous nannofossils and trace element data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, 132–151.
- Dumoulin, J.A., 1992. Lower Cretaceous smarl turbidites of the Argo Abyssal Plain, Indian Ocean. In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 111–135.
- Dunoyer de Segonzac, G., Abbas, M., 1976. Métamorphisme des argiles dans le Rhétien des Alpes sud-occidentales, *Bulletin de la Société Géologique de France*, Paris 29, 3–20.
- Dunoyer de Segonzac, G., Artru, P., Ferrero, J., 1966. Sur une transformation des minéraux argileux dans les « Terres Noires » du bassin de la Durance: influence de l'orogénie alpine, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris 262, 2401–2404.

-E-

- Ekart, D.D., Cerling, T.E., Montañez, I.P., Tabor, N.J., 1999. 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: implications for paleoatmospheric carbon dioxide. *American Journal of Science* 299, 805–827.
- Eldholm, O., Coffin, M.F., 2000. Large igneous Provinces and plate tectonics, *The History and Dynamics of Global Plate*. Geophysical monograph, pp. 309–326.
- Embry, A.F., 1984. Upper Jurassic to lowermost Cretaceous stratigraphy, sedimentology and petroleum geology, Sverdrup Basin. *CSPG-CSEG Nat. Conv.* 49–50.
- Emery, K.O., 1955. Transportation of rocks by driftwood. *Journal of Sedimentary Petrology*, 25:51–57.
- Erba, E., 1994. Nannofossils and superplumes: The early Aptian “nannoconid crisis”, *Paleoceanography*, 9, 3, 483–501.
- Erba, E., Tremolada, F., 2004. Nannofossil carbonate fluxes during the early Cretaceous: phytoplankton response to nutrification episodes, atmospheric CO₂, and anoxia. *Paleoceanography* 19, 1–18.
- Erba, E., Bartolini, A.C., Larson, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology* 32, 149–152.

- Ernesto, M., Raposo, M.I.B., Marques, L.S., Renne, P.R., Diogo, L.A., de Min, A., 1999. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *Journal Geodynamic* 28, 321–340.
- Eros, J.M., Montañez, I.P., Osleger, D.A., Davydov, V.I., Nemyrovska, T.I., Poletaev, V.I., Zhykalyak, M.V., 2012. Sequence stratigraphy and onlap history of the Donets Basin, Ukraine: insight into Late Paleozoic Ice Age dynamics. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 313–314, 1–25.

-F-

- Ferrero J., 1965. Dosage des principaux minéraux des roches par diffraction de Rayon X. Rapport C.F.P. (Bordeaux), inédit.
- Ferrero J., 1966. Nouvelle méthode empirique pour le dosage des minéraux par diffraction R.X. Unpublished report C.F.P. (Bordeaux).
- Ferry, S., 1976. Cones d'épandage bioclastique en eau profonde et glissements sous-marins dans le Barrémien et l'aptien inférieur vocontien de la Drome. Implications paleostructurales. PhD Lyon Line 143 to 148.
- Ferry, S., 1991. Une alternative au modèle de stratigraphie séquentielle d'Exxon: la modulation tectono-climatique des cycles orbitaux. In: Cotillon, P., Ferry, S. (Eds.), *Mesozoic Eustacy Record on Western Tethyan Margins*, *Géologie Alpine*, 47–99.
- Ferry, S., 2005. Systèmes turbiditiques calcaires du Thitonien et du Barrémien-Bédoulien subalpins (S-E de la France). Excursion du groupe Français du Crétacé, 1-3 Septembre 2005, 44 pp.
- Ferry, S., Cotillon, P., Rio, M., 1983. Diagenèse croissante des argiles dans des niveaux isochrones de l'alternance calcaire-marne valanginienne du bassin vocontien. Zonation géographique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris Série II* 297, 51–56.
- Fesneau, C., 2008. Enregistrement des changements climatiques dans le domaine Téthysien au Valanginien. PhD Thesis, université de Bourgogne, Dijon, 338 pp.
- Fesneau, C., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., 2009. Evidence of aerial volcanic activity during the Valanginian along the northern Tethys margin. *Cretaceous Research* 30, 533–539.
- Fielding, C.R., Frank, T.D., Birgenheier, L.P., Rygel, M.C., Jones, A.T., Roberts, J., 2008. Stratigraphic record and facies associations of the late Paleozoic ice age in Eastern Australia (New South Wales and Queensland). In: Fielding, C.R., Frank, T.D., Isbell, J.L. (Eds.), *Resolving the Late Paleozoic Ice Age in Time and Space*. Geological Society of America Special Paper 441, 41–57.
- Fischer, A.G., 1986. Climatic rhythms recorded in strata. *Annu. Review of Earth Planetary Science* 14, 351–376.
- Flexer, A., Rosenfeld, A., Lipson-Benitah, S., Honigstein, A., 1986. Relative sea level changes during the Cretaceous in Israel. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 70, 1685–1699.
- Föllmi, K.B., 1995. 160 m.y. record of marine sedimentary phosphorus burial: Coupling of climate and continental weathering under greenhouse and icehouse conditions. *Geology* 23, 859–862.
- Föllmi, K.B., 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Science Review*. 40, 55–124.
- Föllmi, K.B., 2012. Early Cretaceous life, environment and anoxia. *Cretaceous Research* 35, 230–257.
- Föllmi, K.B., Bodin, S., Godet, A., Linder, P., van de Schootbrugge, B., 2007. Unlocking paleo-environmental

- information from early Cretaceous shelf sediments in the Helvetic Alps: stratigraphy is the key! *Swiss Journal of Geosciences* 100, 349–369.
- Föllmi, K.B., Godet, A., Bodin, S., Linder, P., 2006. Interactions between environmental change and shallow water carbonate buildup along the northern Tethyan margin and their impact on the early Cretaceous carbon isotope record. *Paleoceanography* 21, 1–16.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. *Geological Society of American Bulletin* 106, 729–746.
- Force, E.R., Cannon, W.F., 1988. Depositional model for shallow marine manganese deposits around black shale basins. *Economic Geology* 81, 65–79.
- Fozy, I., Janssen, N.M.M., Price, G.D., Knauer, J., Palfy, J., 2010. Integrated isotope and biostratigraphy of a Lower Cretaceous section from the Bakony Mountains (Transdanubian Range, Hungary): a new Tethyan record of the Weissert event. *Cretaceous Research* 31, 525–545.
- Frakes, L.A., 1979. *Climates through geological time*.
- Frakes, L.A., 1999. Estimating the global thermal state from Cretaceous sea surface and continental temperature data, *Geological Society of America Special Paper* 332, 49–57.
- Frakes, L.A., Bolton, B.R., 1984. Origin of manganese giants: sea level change and anoxic-oxic history. *Geology* 12, 83–86.
- Frakes, L.A., Francis, J.E., 1988. A guide to Phanerozoic cold polar climates from highlatitude ice-rafting in the Cretaceous. *Nature* 333, 547–549.
- Frakes, L.A., Alley, N.F., Deynoux, M., 1995. Early Cretaceous ice rafting and climate zonation in Australia. *International Geology Review* 37, 567–583.
- Frakes, L.A., Francis, E., Syktus, J.I., 1992. *Climate modes of the Phanerozoic; The history of the Earth's climate over the past 600 million years*. Cambridge, Cambridge University Press, 286 p.
- Frank, T.D., Arthur, M.A., Dean W.E., 1999. Diagenesis of lower Cretaceous pelagic carbonates, North Atlantic: Paleoceanographic signals obscured, *Journal of Foraminiferal research*, 29, 4, 340–351.
- Frey, F.A., Garcia, M.O., Roden, M.F., 1994. Geochemical characteristics of Koolau Volcano : implications of intershield geochemical differences among Hawaiian volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1441–1462.
- Frey, F.A., McNaughton, N.J., Nelson, D.R., Delaeter, J.R., Duncan, R.A., 1996. Petrogenesis of the Bunbury Basalt, Western Australia: Interaction between the Kerguelen plume and Gondwana lithosphere?: *Earth and Planetary Science Letters* 144, 163–183
- Fullerton, L.G., Sager, W.W., Handschumacher, D.W., 1989. Late Jurassic-Early Cretaceous evolution of the eastern Indian Ocean adjacent to northwest Australia. *Journal of Geophysical Research* 94, 2937–2954.

-G-

- Gale, A.S., Bown, P., Caron, M., Crampton, J., Crowhurst, S.J., Kennedy, W.J., Petrizzo, M.R., Wray, D.S., 2011. *Cretaceous Research* 32, 59–130.

- Galehouse, J.S., 1971. Sedimentation Analysis. In: Carver, R.E. (Ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*. Wiley-Interscience, New York, pp. 69–94.
- Gibson, S.A., Thompson, R.N., Day, J.A., 2006. Timescales and mechanisms of plume– lithosphere interactions: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology and geochemistry of alkaline igneous rocks from the Paraná–Etendeka large igneous province. *Earth and Planetary Science Letters* 251, 1–17.
- Giraud, F., 1995. Recherche des périodicités astronomiques et des fluctuations du niveau marin à partir de l'étude du signal carbonaté des séries pélagiques alternantes. Application au Crétacé inférieur du Sud-Est de la France (Bassin Vocontien), et de l'Atlantique central (site 534 DSDP) et du Golfe du Mexique (site 535 DSDP), PhD thesis, documents de Lyon, 134 pp.
- Giraud, F., Beaufort, L., Cotillon, P., 1995. Periodicities of carbonates cycles in the Valanginian of the Vocontian Trough: a strong obliquity control, in House, M.R., et Gale, A.S., (eds), *Orbital forcing Timescales and Cyclostratigraphy*, Geological Society Special Publication 85, 143–164.
- Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Hardenbol, J., Van Veen, P., Thierry, J., Huang, Z., 1995. A triassic, Jurassic and Cretaceous Time Scale. In Berggren, W.A., Kent, D.V., Aubry, M.P., Hardenbol, J., (Eds). *Geochronology, Time Scales, and Global Stratigraphic Correlation*. SEPM Special publication, 54 pp. 95–126.
- Gradstein, F.M., Ludden, J.N., and Shipboard Scientific Party, 1990. Background and introduction. In Ludden, J.N., Gradstein, F.M., et al., *Proc. ODP, Init. Repts.*, 123.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., (eds) 2012. *The Geologic Times Scale 2012*. Elsevier, vol 1 and 2, 1444p.
- Gradstein, F.M., Ogg, J., Smith, A., (eds) 2004. *A Geological Time Scale 2004*, Cambridge University Press.
- Graziano, R., 1999. The Early Cretaceous drowning unconformities of the Apulia carbonate platform (Gargano Promontory, southern Italy): local fingerprints of global palaeoceanographic events. *Terra Nova* 11, 245–250.
- Gréselle, B., Pittet, B., 2010. Sea-level reconstructions from the Peri-Vocontian Zone (South-east France) point to Valanginian glacio-eustasy. *Sedimentology* 57, 1640–1684.
- Gréselle, B., Pittet, B., Mattioli, E., Joachimski, M., Barbarin, N., Riquier, L., Reboulet, S., Pucéat, E., 2011. The Valanginian isotope event: a complex suite of palaeoenvironmental perturbations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 306, 41–57.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Robinson, S.A., Baraboshkin, E.Y., Mutterlose, J., Ruffell, A.H., 2005. The Upper Valanginian (Early Cretaceous) positive carbon-isotope event recorded in terrestrial plants. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 495–509.
- Gröcke, D.R., Price, G.D., Ruffell, A.H., Mutterlose, J., Baraboshkin, E., 2003. Isotopic evidence for Late Jurassic–Early Cretaceous climate change. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 202, 97–118.
- Gulbranson, E.L., Isbell, J.L., Montañez, I.P., Limarino, C.O., Marensi, S.A., Meyer, K., Hull, C., sous presse. Reassessment of mid-Carboniferous glacial extent in southwestern Gondwana (Rio Blanco Basin, Argentina) inferred from paleo-mass transport of diamictites. *Gondwana Research*.

- Haggart, J.W., 1996. Stratigraphy and correlation of Cretaceous rocks of the northern insular Belt, western Canada. *Mitteilungen aus dem Geologisch-palaeontologischen Institut der Universitaet Hamburg* 77, 67–73.
- Hallam, A., 1981. *Facies interpretation and the Stratigraphic Record*. Freeman, Oxford, 291 pp.
- Hallam, A., 1985. A review of Mesozoic climates. *Journal of the Geological Society of London* 142, 433–445.
- Hallam, A., Grose, J.A., Ruffell, A.H., 1991. Palaeoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic–Cretaceous boundary in England and France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 81, 173–187.
- Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, P.R., 1987. The new chronostratigraphic basis of Cenozoic and Mesozoic sea-level cycles. In: Ross, C.A., Haman, D. (Eds.), *Timing and depositional history of eustatic sequences constraints on seismic stratigraphy: Cushman Foundation for Foraminiferal Research, Special Publications*, 24, pp. 7–13.
- Haq, B.U., von Rad, U., O'Connell, S., 1990. *Proc. ODP, Initial Report.*, 122: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., de Graciansky, P.C., Vail, P.R., 1998. Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European Basins. In: de Graciansky, P.C., Hardenbol, J., Jacquin, T., Vail, P.R. (Eds.), *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins: Special Publication Society for Sedimentary Geology*, 60, pp. 3–13.
- Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.A., Smith, A.G., Smith, D.G., 1990. *A Geologic Time Scale 1989*. Cambridge University Press, Cambridge 263 pp.
- Harland, W.B., Cox, A.V., Craig, L.A., Smith, A.G., Walters, R., 1982. *A Geologic Time Scale*. Cambridge University Press, Cambridge 131 pp.
- Harris, P.M., Frost, S.H., 1984a. Middle Cretaceous carbonate reservoirs, Fahud Field and Northwestern Oman. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 68, 649–658.
- Harris, P.M., Seiglie, G.A., Schneidermann, N., 1984b. Regional unconformities and depositional cycles, Cretaceous of the Arabian Peninsula, In: Schlee, J.S. (eds.), *Interregional Unconformities and Hydrocarbon Accumulation. American Association of Petroleum Geologists Memoir* 36, 67–80.
- Harrison C.G.A., 1990. Long-term eustasy and epeirogeny in continent: in *Sea level change*, Revelle R. ed., National Research Council, Studies in Geophysics, Washington D.C., National academy Press, 141–158.
- Hawkesworth, C.J., Gallagher, K., Kelley, S., Mantovani, M.S.M., Peate, D.W., Regelous, M., Rogers, N.W., 1992. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. In: Storey, B., Alabaster, A., Pankhurst, R. (Eds.), *Magmatism and the Causes of Continental Break-up. Special Publication.*, 68. The Geological Society, London, 221–240.
- Haworth, M., Hesselbo, S.P., McElwain, J.C., Robinson, S.A., Brunt, J.W., 2005. Mid-Cretaceous $p\text{CO}_2$ based on stomata of the extinct conifer *Pseudofrenelopsis* (Cheirolepidisaceae). *Geology*, 33: 749–752.
- Hay, W.W., DeConto, R.M., Wold, C.N., Wilson, K.M., Voigt, S., Schulz, M., Wold-Rosly, A., Dullo, W.C., Ronov, A.B., Baluhkovsky, A.N., Söding, E., 1998. Alternate global Cretaceous paleogeography: in *Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System. Special paper.*, 332. The geological Society of America, 1–48.

- Heimhofer, U., Hochuli, P.A., Herrle, J.O., Andersen, N., Weissert, H., 2004. Absence of major vegetation and palaeoatmospheric $p\text{CO}_2$ changes associated with oceanic anoxic event 1a (Early Aptian, SE France). *Earth and Planetary Science Letters* 223, 303–318.
- Heirtzler, J.R., Cameron, P., Cook, P.J., Powell, T., Roeser, H.A., Sukardi, S., Veevers, J.J., 1978. The Argo Abyssal Plain. *Earth and Planetary Science Letters* 41, 21–31.
- Helby, R., and McMinn, A., 1992. A preliminary report of Early Cretaceous dinocyst floras from Site 765, Argo Abyssal Plain, northwest Australia. In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 407–420.
- Hennig, S., 2003. Geochemical and sedimentological evidence for environmental changes in the Valanginian (Early Cretaceous) of the Tethys region. Ph.D Thesis, ETH Zurich, 267 pp.
- Hennig, S., Weissert, H., Bulot, L., 1999. C-isotope stratigraphy, a calibration tool between ammonite- and magnetostratigraphy: the Valanginian- Hauterivien transition. *Geologica Carpathica* 50, 91–96.
- Hinnov, L.A., 2004, Earth's orbital parameters and cycle stratigraphy, in *A Geologic Time Scale 2004*, edited by F. Gradstein, J. Ogg, and A. Smith, chap. 4, pp. 55–62, Cambridge University Press, Cambridge, U. K.
- Hinnov, L.A., Ogg, J.G., 2007. Cyclostratigraphy and the Astronomical Time Scale. *Stratigraphy* 4, 239–251.
- Hoedemaker, P.J. 1990. The Neocomian boundaries of the Tethyan realm based on the distribution of ammonites. *Cretaceous Research* 11, 331–342.
- Hoedemaeker, P.J., 1995. Ammonite evidence for long-term sea-level fluctuations between the 2nd and the 3rd order in the lowest Cretaceous. *Cretaceous Research* 16, 231–241.
- Hoedemaeker, P.J., Reboulet, S., Aguirre-Urreta, M.B., Alsen, P., Aoutem, M., Atrops, F., Barragan, R., Company, M., Gonzalez Arreola, C., Klein, J., Lukeneder, A., Ploch, I., Raisossadat, N., Rawson, P.F., Ropolo, P., Vasicek, Z., Vermeulen, J., Wippich, M.G.E., 2003. Meeting report: Report on the 1st International Workshop of the IUGS Lower Cretaceous Ammonite Working Group, the “Kilian Group” (Lyon, 11 July 2002). *Cretaceous Research* 24, 89–94.
- Holmes, A., 1937. *The Age of the Earth*, enlarged and rewritten, second ed., Thomas Nelson, London, 263 pp.
- Holmes, A., 1960. A revised geological time-scale. *Transactions of the Edinburgh Geological Society* 17, 183–216.
- Huang, Z., Ogg, J.G., Gradstein, F.M., 1993. A quantitative study of Lower Cretaceous cyclic sequences from the Atlantic Ocean and the Vocontian Basin (SE France). *Paleoceanography* 8, 275–291.
- Huang, C.M., Retallack, G.J., Wang, C.S., 2012. Early Cretaceous atmospheric $p\text{CO}_2$ levels recorded from pedogenic carbonates in China. *Cretaceous Research* 33, 42–49.
- Huber, R.T., 1998. Tropical paradise at the Cretaceous poles ? *Science* 282, 2199–2200.
- Husson, D., Galbrun, B., Laskar, J., Hinnov, L.A., Thibault, N., Gardin, S., Locklair, R.E., 2011. Astronomical calibration of the Maastrichtian (Late Cretaceous). *Earth and Planetary Science Letters* 305, 328–340.

- Ingle, S., Scoates, J.S., Weis, D., Brüggmann, G., Kent, R.W., 2004. Origin of Cretaceous continental tholeiites in southwestern Australia and eastern India: insights from Hf and Os isotopes. *Chemical Geology* 209, 83–106.

International Chronostratigraphic Chart (ICC), 2012.
<http://www.stratigraphy.org/column.php?id=Chart/Time%20Scale>.

-J-

- Jacquin, T., Garcia, J.P., Ponsont, C., Thierry, J., Vail, P., 1994. Séquences de dépôt et cycles régressifs/transgressifs en domaine marin carbonaté : exemple du Dogger du Bassin de Paris. *Compte rendu de l'académie des sciences Paris* 315, 353–362.
- Janasi, V.D., de Freitas, V.A., Heaman, L.H., 2011. The onset of flood basalt volcanism, Northern Parana Basin, Brazil: a precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapeco-type dacite. *Earth and Planetary Science Letters* 302, 147–153.
- Janssen, N.M.M., Clément, A., 2002. Extinction and renewal patterns among Tethyan belemnites in the Verrucosum Subzone (Valanginian) of southeast France. *Cretaceous Research* 23, 509–522.
- Jarvis, I., Gale, A.S., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2006. Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new $\delta^{13}\text{C}$ carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–70.6 Ma). *Geological Magazine* 143, 561–608.
- Jarvis, I., Murphy, A.M., Gale, A.S., 2001. Geochemistry of pelagic and hemipelagic carbonates : criteria for identifying systems tracts and sea-level change. *Journal of the Geological Society London* 158, 685–696.
- Jenkyns, H.C., 1980. Cretaceous anoxic events: From continents to oceans, *Journal Geological Society of London*, 137, 171–188.
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11. doi:10.1029/2009GC002788.
- Jenkyns, H.C., Greczy, B., Marshall, J.D., 1991. Jurassic manganese carbonates of central Europe and the early Toarcian anoxic event. *Journal of Geology* 99, 137–150.
- Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Parkinson, D.N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic system: applications, limitations and implications for palaeoceanography. *Journal of the Geological Society* 159, 351–378.
- Jenkyns, H., Schouten-Huibers, L., Schouten, S., Damsté, J.S.S., 2012. Warm Middle Jurassic–Early Cretaceous high-latitude sea-surface temperatures from the Southern Ocean. *Climate of the Past* 8, 215–226.
- Jensen, T.F., Helm, L., Frandsen, N., Michelsen, O., 1986. Jurassic-Lower Cretaceous lithostratigraphic nomenclature for the Danish Central Trough. *Dan. Geol. Undersøg., ser. A*, 12 1–65.
- Jones, C.E., Jenkyns H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science* 301, 112–149.
- Joseph, P., Beaudoin, B., Sempéré, T., Maillart, J., 1988. Vallées sous-marines et systèmes d'épandages carbonates du Berriasien Vocontien (Alpes méridionales françaises). *Bulletin de la Société Géologique de France* 3, 363–374.
- Joseph, P., Beaudoin, B., Fries, G., Parize, O., 1989. Les vallées sous marines enregistrent au Crétacé inférieur le fonctionnement en blocs basculés du domaine vocontien, *Compte Rendue de L'Académie des Sciences (Paris)*, t. 309, série II, 1031–1038.
- Jud, R., 1994. Biochronology and systematics of early Cretaceous radiolaria of the western Tethys, *Mémoires de*

Géologie (Lausanne), 19, 147 pp.

-K-

- Kaminski, M.A., Baumgartner, P.O., Bown, P.R., Haig, D.W., McMinn, A., Moran, M.J., Mutterlose, J., and Ogg, J.G., 1992. Magnetobiostratigraphic synthesis of Leg 123: Sites 765 and 766 (Argo Abyssal Plain and lower Exmouth Plateau). In Gradstein, F.M., Ludden, J.N., et al., Proc. ODP, Sci. Results, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 717–737.
- Kasting, J.F., 1984. Comments on the BLAG model: The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *American Journal of Science* 284, 1175–1182.
- Kasting, J.F., Holm, N.G., 1992. What determines the volume of the ocean ? *Earth and Planetary Science Letters* 109, 507–515.
- Kaufmann, E.G., 1977. Geological and biological overview: Western Interior Cretaceous basin, *The Mountain Geologist*, 14, 75–99.
- Kaufmann, E.G., 1984. Paleobiography and evolutionary response dynamic in the Cretaceous Western Interior seaway of North America, *Geological Association of Canada Special Paper*, 27, 273–306.
- Kellog, H.E., 1975. Tertiary stratigraphy and tectonism in Svalbard and continental drift. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists* 59, 465–485.
- Kemper, E., 1983. Über Kalt und Warmzeiten der Unterkreide. *Zitteliana* 10, 359–369.
- Kemper, E., 1987. Das klima der Kreide-zeit. *Geologisches Jahrbuch, Reihe A* 96, 5-185.
- Kemper, E., Schmitz, H.-H., 1975. Stellate nodules from the upper Deer Bay Formation (Valanginian) of Arctic Canada. *Geological Survey of Canada Paper* 75, 109–119.
- Kemper, E., Schmitz, H.-H., 1981. Glendonite — Indikatoren des polarmarinen Ablagerungsmilieus. *Geologische Rundschau* 759–773.
- Kent, D. V., and Gradstein, F. M., 1983. A Jurassic to Recent chronology, in Tucholke, B. E., and Vogt, P. R., (Eds), *The Western Atlantic region, Volume M of The geology of North America: Boulder, Colorado, Geological Society of America, Boulder Colo*, 45–50 pp.
- Kessels, K., Mutterlose, J., Michalzik, D., 2006. Early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian calcareous nannofossils and isotopes of the northern hemisphere: proxies for the understanding of Cretaceous climate. *Lethaia* 39, 157–172.
- Kilian, W., 1907. *Lethea geognostica, II: das Mesozoicum, bd 3 Kreide*, Schweizerbart'schen Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 398 pp.
- Kirstein, L.A., Kelley, S., Hawkesworth, C., Turner, S., Mantovani, M., Wijbrans, J., 2001. Protracted felsic magmatic activity associated with the opening of the South Atlantic. *Journal of the Geological Society* 158, 583–592.
- Kirstein, L.A., Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Turner, S., Harris, C., Mantovani, M.S.M., 2000. Early Cretaceous basaltic and rhyolitic magmatism in southern Uruguay associated with the opening of the South Atlantic. *Journal of Petrology* 41, 1413–1438.

- Kuhn, O. 1996. Der Einfluss von Verwitterung auf die Paläozeanographie zu Beginn des Kreide-Treibhausklimas (Valanginian und Hauterivian) in der West-Tethys. Ph.D Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich (unpublished), 380 pp.
- Kuhn, O., Weissert, H., Föllmi, K.B., Hennig, S., 2005. Altered carbon cycling and trace-metal enrichment during the late Valanginian and early Hauterivian. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 98, 333–344.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Hochuli, P.A., Pauly, S., Morales, C., Adatte, T., Föllmi, K., Ploch, I., Mutterlose, J., 2013. Reconstructing Valanginian (early Cretaceous) mid-latitude vegetation and climate dynamics based on spore-pollen assemblages. *Review of Palaeobotany and Palynology* 197, 50–69.
- Kujau, A., Heimhofer, U., Ostertag-Henning, C., Gréselle, B., Mutterlose, J., 2012. No evidence for anoxia during the Valanginian carbon isotope event-An organic-geochemical study from the Vocontian Basin, SE France. *Global and Planetary Change* 92-93, 92–104.
- Kulp, J.L., 1961. Geologic time-scale. *Science* 133, 1105–1114.
- Kuypers, M.M.M., Pancost, R.D., Nijenhuis, I.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Enhanced productivity rather than enhanced preservation led to increased organic carbon burial in the euxinic southern proto North Atlantic Ocean during the Cenomanian/Turonian Oceanic Anoxic Event. *Paleocenaography* 17, 1051, doi :1029/2000PA000569.

-L-

- Larson, R.L., 1975. Late Jurassic seafloor spreading in the eastern Indian Ocean. *Geology* 3, 69–71.
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., Garrels, R.M., 1985. An improved geochemical model of atmospheric CO₂ fluctuations over the past 100 million years. In Sundquist E.T., Broecker, W.S., eds. *The carbon cycle and Atmospheric CO₂ : Natural Variations Archean to Present*, 397–411. American Geophysical Union, Washington DC.
- Le Doeuff, D., 1977. Rythmes et contournements synsédimentaires en série carbonatée alternante, reconstitution paléomorphologique au Crétacé inférieur dans les chaînes sualpines méridionales. PhD thesis Université Paris Sud. 239 pp.
- Leereveld, H., 1995. Dinoflagellate cysts from the Lower Cretaceous Rio Argos succession (SE Spain). Ph.D. thesis, Laboratory of Palaeobotany and Palynology, Utrecht University, The Netherlands, 175 pp
- Le Pichon, X., Huchon, P., 1984. Geoid, Pangea and convection, *Earth Planetary Science Letters* 67, 123–135.
- Levert, J., 1991. Répartition géographique des minéraux argileux dans les sédiments Mésozoïques du bassin subalpin: mise en évidence d'une diagenèse complexe, Documents des Laboratoires de Géologie de Lyon, Département des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, 114, 175 pp.
- Levert, J., Ferry, S., 1988. Diagenèse argileuse complexe dans le Mésozoïque subalpin révélée par cartographie des proportions relatives d'argiles selon des niveaux isochrones. *Bulletin de la Société Géologique de France* 6, 1029–1038.
- Lini, A., 1994. Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy of the Maiolica Formation, Southern Alps (northern Italy and southern Switzerland): Stratigraphic and paleoenvironmental significance. Ph.D. thesis ETH, Zurich, 259 pp.

- Lini, A., Weissert, H., Erba, E., 1992. The Valanginian carbon isotope event: a first episode of greenhouse climate conditions during the Cretaceous. *Global Change Special Issue, Terra Nova* 4, 374–384.
- Littler, K., Robinson, S.A., Bown, P.R., Nederbragt, A.J., Pancost, R.D., 2011. High sea-surface temperatures during the Early Cretaceous Epoch. *Nature Geoscience* 4, 169–172.
- Lloyd, C.R., 1982. The mid-Cretaceous Earth: paleogeography; ocean circulation and temperature; atmospheric circulation. *Journal of Geology* 90, 393–413.
- Longaria, J.F., 1984. Mesozoic tectonostratigraphic domains in east-central Mexico. *Geological Association of Canada Special Paper* 27, 65–76.
- López-Gamundí, O.R., 1987. Depositional models for the glaciomarine sequences of Andean Late Paleozoic basins of Argentina. *Sedimentary Geology* 52, 109–126.
- Lory, 1898. Sur le Crétacé inférieur du Dévoluy et des régions voisines. *Bulletin de la Société Géologique de France, Paris* 3, 132–138.
- Ludden, J.N., Gradstein, F.M., et al., 1990. *Proceedings of the ODP, Initial Reports*, 123: College Station, TX (Ocean Drilling Program).

-M-

- Magniez-Jannin, F., 1991. Enregistrement de l'eustatisme par les foraminifères dans les séquences de dépôt du Crétacé inférieur du bassin vocontien (SE de la France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 91, 247–262.
- Mancini, E.A., Puckett, T.M., 2002. Transgressive-regressive cycles in Lower Cretaceous strata, Mississippi Interior Salt Basin area of the northeastern Gulf of Mexico, USA. *Cretaceous Research* 23, 409–438.
- Marsh, J.S., Milner, S.C., 2007. Stratigraphic correlation of the Awahab and Tafelberg formations, Etendeka Group, Namibia, and location of an eruptive site for flood basalt volcanism. *Journal of African Earth Sciences* 48, 329–340.
- Martinez, M., Deconinck, J.F., Pellenard, P., Reboulet, S., Riquier, L., 2013. Astrochronology of the Valanginian stage from reference sections (Vocontian Basin, France) and palaeoenvironmental implications for the Weissert Event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 376, 91–102.
- Martinez, M., Pellenard, P., Deconinck, J.F., Monna, F., Riquier, L., Boulila, S., Moirou, M., Company, M., 2012. An orbital floating time scale of the Hauterivian/Barremian GSSP from a magnetic susceptibility signal (Río Argos, Spain). *Cretaceous Research* 36, 106–115.
- Marzoli, A., Renne, P.R., Piccirillo, E.M., Ernesto, M., Bellieni, G., De Min, A., 1999. Extensive 200-million-year-old continental flood basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science* 284, 616–618.
- Masse J.P., 1993. Valanginian-Early Aptian carbonate platforms from Provence, Southeastern France. In Simo, J.A.T., Scott R.W., Masse J.-P. (Eds), *Cretaceous Carbonates Platforms*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, Tulsa, OK, United States, 363–374.
- Masse, J.P., Morycowa, E., Fenerci-Masse, M., 2009. Valanginian-Hauterivian scleractinian coral communities from the Marseille region (SE France). *Cretaceous Research* 30, 178–192.
- Mayer, H., Appel, E., 1999. Milankovitch cyclicity and rock-magnetic signatures of paleoclimatic changes in the early Cretaceous Biancone Formation of the Southern Alps, Italy. *Cretaceous Research* 20, 189–214.

- Mazzini, A., Svensen, H., Leanza, H.A., Corfu, F., Planke, S., 2010. Early Jurassic shale chemostratigraphy and U-Pb ages from the Neuquén Basin (Argentina): implications for the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters* 297, 633–645.
- McArthur, J.M., Janssen, N.M.M., Reboulet, S., Leng, M.J., Thirlwall, M.F., van de Schootbrugge, B., 2007. Palaeotemperatures, polar ice-volume, and isotope stratigraphy (Mg/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$): The Early Cretaceous (Berriasian, Valanginian, Hauterivian). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 248, 391–430.
- McArthur, J.M., Mutterlose, J., Price, G.D., Rawson, P.F., Ruffell, A., Thirlwall, M.F., 2004. Belemnites of Valanginian, Hauterivian and Barremian age: Sr-isotope stratigraphy, composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Na, Sr, Mg), and palaeoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 202, 253–272.
- McCabe, P.J., Totman Parrish, J., 1992. Tectonic and climatic controls on the distribution and quality of Cretaceous coals. In: McCabe, P.J., Totman Parrish, J. (Eds.), *Controls on the Distribution and Quality of Cretaceous Coals: Geological Society of America, Special Publication*, vol. 267, pp. 1–16.
- Mekik, F.A., 2000. Early Cretaceous Pantanelliidae (Radiolaria) from northwest Turkey. *Micropaleontology* 46, 1–30.
- Melinte, M., Mutterlose, J., 2001. A Valanginian (Early Cretaceous) boreal nannoplankton excursion in sections from Romania. *Marine Micropaleontology* 43, 1–25.
- Meyer, R., 1976. Continental sedimentation, soil genesis and marine transgressions in the basal beds of the Cretaceous in the east of the Paris Basin. *Sedimentology* 23, 235–253.
- Milner, S.C., Duncan, A.R., Whittingham, A.M., Ewart, A., 1995. Trans-Atlantic correlation of eruptive sequences and individual silicic units within the Paraná–Etendeka igneous province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 69, 137–157.
- Moberly, R., 1960. Morrison, Cloverley, and Sykes Mountain Formations, northern Bighorn Basin Wyoming and Montana. *Geological Society of America Bulletin* 71, 1137–1176.
- Moiroud, M., Martinez, M., Deconinck, J.F., Monna, F., Pellenard, P., Riquier, L., Company, M., High-resolution clay mineralogy as a proxy for orbital tuning: example of the Hauterivian–Barremian transition in the Betic Cordillera (SE Spain). *Sedimentary Geology* 282, 336–346.
- Mort, H., Adatte, T., Föllmi, K., Keller, G., Steinmann, P., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007. Phosphorus and the roles of productivity and nutrient cycling during oceanic anoxic event 2. *Geology* 35, 483–486.
- Moullade, M., 1966. Etude stratigraphique et micropaléontologique du Crétacé inférieur de la "fosse vocontienne". *Doc. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon* 15, 369 pp.
- Moullade, M., 1979. Les foraminifères du Valanginien hypostratotypique, In: Busnardo R., Thieuloy J.P. et Moullade M. (eds), *Hypostratotypie mésogéen de l'âge Valanginien, Sud-Est de la France*, 110–126.
- Moussavi-Harami, R., Brenner, R.L., 1990. Lower Cretaceous (Neocomian) fluvial deposits in eastern Kopet-Dagh Basin, northeastern Iran. *Cretaceous Research* 11, 163–174.
- Mutterlose, J., 1989. Temperature-controlled migration of calcareous nannofloras in the north-west European Aptian. In: Crux, J.A., van Heck, S.E. (eds.), *Nannofossils and Their Applications*. Ellis Horwood, Chichester, 122–142.

- Mutterlose, J., 1991. Biostratigraphy and palaeobiogeography of early Cretaceous calcareous nannofossils. *Cretaceous Research* 13, 167–189.
- Mutterlose, J., 1992a. Biostratigraphy and paleobiogeography of Early Cretaceous calcareous nannofossils. *Cretaceous Research* 13, 167–189.
- Mutterlose, J., 1992b. Lower Cretaceous Nannofossil Biostratigraphy off northwestern Australia. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 123, 343–368.
- Mutterlose, J., Kessels K., 2000. Early Cretaceous nannofossils from high latitudes: implications for palaeobiogeography and palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 160, 347–372.
- Mutterlose, J., Brumsack, H., Flögel, S., Hay, W., Klein, C., Langrock, U., Lipinski, M., Ricken, W., Söding, E., Stein, R., Swientek, O., 2003. The Greenland-Norwegian Seaway: a key area for understanding Late Jurassic to Early Cretaceous paleoenvironments. *Paleoceanography* 18 2001PA000625.
- Mutterlose, J., Malkoc, M., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., Forster, A., 2010. TEX₈₆ and stable $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometry of early Cretaceous sediments: Implications for belemnite ecology and paleotemperature proxy application. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 286–298.

-N-

- Noël, D., Busson, G., 1990. L'importance des Schizosphère, Stomiosphères, Conusphaera et Nannoconus dans la genèse des calcaires fins pélagiques du Jurassique et du Crétacé Inférieur. *Bulletin de la Société Géologique de France*, Paris 43, 63-93.
- Nunn, E.V., Price, G.D., Gröcke, D.R., Baraboshkin, E.Y., Leng, M. J., Hart M.B., 2010. The Valanginian positive carbon isotope event in Arctic Russia : Evidence from terrestrial and marine isotope records and implications for global carbon cycling. *Cretaceous Research* 31, 577–592.

-O-

- O'Connell, S.B., 1990. In: Barker, P.F., Kennett, J.P., et al. (Eds.), *Sedimentary facies and depositional environment of the lower Cretaceous East Antarctic margin: Sites 692 and 693: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 113, 71–88.
- O'Connor, J.M., Duncan, R.A., 1990. Evolution of the Walvis Ridge–Rio Grande Rise hot spot system : Implications for African and South American plate motions over plumes. *Journal of Geophysical Research* 95, 17475–17502.
- O'Dogherty, L., Guex, J. , 2002. Rates and pattern of evolution among Cretaceous radiolarians: relations with global paleoceanographic events. *Micropaleontology* 48, 1–22.
- Odin, G.S., 1994. Geological time scale, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris, t. 318, Série II, 59–71.
- Odin, G.S., Odin, C., 1990. Echelle numérique des temps géologiques. *Géochronologie* 35, 12–20.
- Ogg, J.G., 1995. Magnetic polarity time scale of the Phanerozoic, *Global Earth Physics. A handbook of physical constants*, AGU reference shelf 1, pp. 240–270.

Ogg, J.G., Ogg, G., Gradstein, F.M., 2008. The Concise Geologic Time-Scale, Cambridge University Press, 184 pp.

-P-

Pancost, R.D., Crawford, N., Magness, S., Turner, A., Jenkyns, H.C., Maxwell, J.R., 2004. Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. *Journal of the Geological Society London* 161, 353–364.

Paquier, V., 1900. Recherches géologiques dans le Diois et les baronnies orientales. PhD Thesis, Université Grenoble, 402 pp.

Patton, J.W., Choquette, P.W., Guennel, G.K., Kaltenback, A. J., Moore, A., 1984. Organic geochemistry and sedimentology of lower to mid-Cretaceous deep-sea carbonates, Site 535 and 540, Leg 77. Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project 77: Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 417–443.

Pauly, S., Mutterlose, J., Alsen, P., 2012. Early Cretaceous palaeocoenography of the Greenland-Norwegian Seaway evidenced by calcareous nannofossils. *Marine Micropaleontology* 90–91, 72–85.

Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of the Parana lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55, 119–139.

Petrova, S., Lakova, I., Ivanova, D., 2011. Berriasian–Valanginian boundary in Bulgaria. *Review of the Bulgarian Geological Society* 72, 91–97.

Petschick, R., 2000. MacDiff 4.2.5 manual Available at http://www.geologie.unifrankfurt.de/Staff/Hompages/Petschick/PDFs/MacDiff_Manual_E.pdf 2000.

Philip, J., 2003. Peri-Tethyan neritic carbonate areas: distribution through time and driving factors. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196, 19–37.

Pickton, C.A.G., 1981. Palaeogene and Cretaceous dropstones in Spitsbergen. In: Hambrey, M.J., Harland, W.B., (Eds) *Earth's Pre-Pleistocene Glacial record*. Cambridge University Press, pp. 567–569.

Pinto, V.M., Hartmann, L.A., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J., Wildner, W., 2011. Zircon U–Pb geochronology from the Parana bimodal volcanic province support a brief eruptive cycle at similar to 135 Ma. *Chemical Geology* 281, 93–102.

Piper, D.Z., Perkins, R.B., 2004. A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology* 206, 177–197.

Podlaha, O.G., Mutterlose, J., Veizer, J., 1998. Preservation of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in belemnite rostra from Jurassic/Early Cretaceous successions. *Am. J. Sci.* 298, 324–347.

Pratt, L.M., Force, E.R., Pomerol, B., 1991. Coupled manganese and carbon isotopic events in marine carbonates at the Cenomanian-Turonian boundary. *Journal of Sedimentary Petrology* 61, 370–383.

Price, G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice DURING the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* 48, 183–210.

Price, G.D., Mutterlose, J., 2004. Isotopic signals from late Jurassic to early Cretaceous (Volgian–Valanginian) subArctic Belemnites, Yatria River, Western Siberia. *Journal of the Geological Society, London* 161, 959–968.

- Price, G.D., Nunn, E.V., 2010. Valanginian isotope variation in glendonites and belemnites from Arctic Svalbard: transient glacial temperatures during the Cretaceous greenhouse. *Geology* 38, 251–254.
- Price, G.D., Passey, B.H., 2013. Dynamic polar climates in a greenhouse world: Evidence from clumped isotope thermometry of Early Cretaceous belemnites. *Geology* 41, 923–926.
- Price, G.D., Ruffell, A.H., Jones, C.E., Kalin, R.M., Mutterlose, J., 2000. Isotopic evidence for temperature variation during the Early Cretaceous. *Journal of Geological Society of London* 157, 335–343.
- Price, G.D., Williamson, T., Henderson, R.A., Gagan, M.K., 2012. Barremian–Cenomanian palaeotemperatures for Australian seas based on new oxygen-isotope data from belemnite rostra. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 358–360, 27–39.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Reisberg, L., 2005. Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 705–720.
- Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography* 18, 1029–1041.

-R-

- Raposo, M.I.B., Ernesto, M., Renne, P.R., 1998. Paleomagnetism and dating of the early Cretaceous Florianópolis dyke swarm (Santa Catarina Island), Southern Brazil. *Physics of the Earth Planetary Interiors* 108, 275–290.
- Rawson, P.F., 1993. The influence of sea level changes on the migration and evolution of Lower Cretaceous (pre-Aptian) ammonites. In: House, M.R., (Ed) *The Ammonoidea: environment, ecology and evolutionary change*. Systematics Association, Special Volume 47, 227–242.
- Rawson, P.F., Riley, L.A., 1982. Latest Jurassic–Earliest Cretaceous events and the “late Cimmerian Unconformity” in North Sea area. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 66, 2628–2648.
- Reboulet, S., 1996. L'évolution des ammonites du Valanginien–Hauterivien inférieur du bassin vocontien et de la plate-forme provençale (sud-est de la France) : relations avec la stratigraphie séquentielle et implications biostratigraphiques. PhD thesis. Documents du Centre des Sciences de la Terre de Lyon, 137 pp.
- Reboulet, S., Atrops F., 1995. Rôle du climat sur les migrations et la composition des peuplements d'ammonites du Valanginien supérieur du bassin vocontien (S-E de la France). *Geobios, Memory special* 18, 357–365.
- Reboulet, S., Atrops, F., 1999. Comments and proposals about the Valanginian–Lower Hauterivian ammonite zonation of south-eastern France. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 92, 183–197.
- Reboulet, S., Atrops, F., Ferry, S., Schaaf, A., 1992. Renouveau des ammonites en fosse vocontienne à la limite Valanginien–Hauterivien. *Geobios* 25, 469–476.
- Reboulet, S., Hoedemaeker, P., Aguirre-Urreta, M. B., Alsen, P., Atrops, F., Baraboshkin, Company, M., Delanoy, G., Dutour, Y., Klein, C., Latil, J. L., Lukeneder, A., Mitta, V., Mourgues, F. A., Ploch, I., Raisossadat, N., Ropolo, P., Sandoval, J., Tavera, J. M., Vasicek, Z., Vermeulen, J., Arnaud, H., Granier, B. et Premoli Silva, I., 2006. Report on the second international meeting of the IUGS lower Cretaceous

- ammonite working group, the 'Kilian Group' (Neuchatel, Switzerland, 8 september 2005). *Cretaceous research* 27, 712–715.
- Reboullet, S., Mattioli, E., Pittet, B., Baudin, F., Olivero, D., Proux, O., 2003. Ammonoid and nannoplankton abundance in Valanginian (early Cretaceous) limestone–marl successions from the southeast France Basin: carbonate dilution or productivity? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 3189, 1–27.
- Regelous, M., 1993. Geochemistry of dolerites from the Paraná flood basalt province, southern Brazil [Ph.D. thesis]: Milton Keynes, UK, The Open University, 200 p.
- Rehakova, D., Michalik, J., 1997. Evolution and distribution of calpionellids E The most characteristic constituents of Lower Cretaceous Tethyan microplankton. *Cretaceous Research* 18, 493–504.
- Remane, J., 1998. Les calpionelles : possibilités biostratigraphiques et limitations paléobiogéographiques. *Bulletin de la Société Géologique de France* 169, 829–839.
- Remane, J., Bakalova-Ivanova, D., Borza, K., Knauer, J., Nagy, I., Pop, G., Tardi- Filácz, E., 1986. Agreement on the subdivision of the standard calpionellid zones defined at the IInd Planktonic Conference, Roma 1970. *Acta Geologica Hungarica* 29, 5–14.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prevot, M., Perrin, M., 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic–Cretaceous boundary. *Science* 258, 975–979.
- Renne, P.R., Glen, J.M., Milner, S.C., Duncan, A.R., 1996a. Age of Etendeka flood volcanism and associated intrusions in southwestern Africa. *Geology* 24, 659–662.
- Renne, P.R., Deckart, K., Ernesto, M., Féraud, G., Piccirillo, E.M., 1996b. Age of the Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Paraná flood volcanism: *Earth and Planetary Science Letters* 144, 199–211.
- Reolid, M., Rodríguez-Tovar, F.J., Nagy, J., 2012. Ecological replacement of Valanginian agglutinated foraminifera during a maximum flooding event in the boreal realm (Spitsbergen). *Cretaceous Research* 33, 196–204.
- Renard, M., 1986. Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, ^{18}O , ^{13}C). *Marine micropaleontology* 10, 117–164.
- Retallack, G.J., 2001. A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles. *Nature* 411, 287–290.
- Retallack, G.J., 2009. Greenhouse crises of the past 300 million years. *Geological Society of America Bulletin* 121, 1441–1455.
- Révész, K., Landwehr, J.M., 2002. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry. Statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Commun. Mass Spec* 16, 2102–2114.
- Rey, J., 1982. Dynamique et paléoenvironnements du Bassin Mésozoïque d'Estremadura (Portugal), au Crétacé inférieur. *Cretaceous Research* 3, 103–111.
- Ricou, L.E., Besse, J., Marcoux, J., Patriat, P., 1990. Une reconstruction du Gondwana révisée à partir de données pluridisciplinaires. *Compte rendu de l'Académie des Sciences, Paris* 311, 463–469.
- Robert, C., Chamley, H., 1990. Paleoenvironmental significance of clay mineral associations at the Cretaceous–Tertiary passage. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 79, 205–219.

- Robertson, A.H.F., Bliefnick, D.M., 1983. Sedimentology and origin of lower Cretaceous pelagic carbonates and redeposited clastics, Blake-Bahama formation, Deep Sea Drilling Project Site 534, western Equatorial Atlantic. In: Sheridan, R.E.; Gradstein, F.M.; et al. (eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project (U.S. Govt. Printing Office) 76, 795-828.
- Robinson, P.T., Whitford, D.J., 1974. Basalts from the Indian Ocean DSDP Leg 27. In Veevers, J.J., heirtzler, J.R., et al. Initial Reports. DSDP, 27 : Washington (U.S. Government Printing Office), 551-559.
- Robinson, S.A., Andrews, J.E., Hesselbo, S.P., Radley, J.D., Dennis, P.F., Harding, I.C., Allen, P., 2002. Atmospheric $p\text{CO}_2$ and depositional environment from stableisotope geochemistry of calcrete nodules (Barremian, Lower Cretaceous, Wealden Beds, England). Journal of the Geological Society 159, 215-224.
- Rosenau, N.A., Herrmann, A., Leslie, S.A., 2012. Conodont apatite $\delta^{18}\text{O}$ values from a platform margin setting, Oklahoma, USA : implications for initiation of Late Ordovician icehouse conditions. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology 315, 172-180.
- Roth, P.H., 1984. Preservation of calcareous nannofossils and fine-grained carbonate particles in mid-Cretaceous sediments from the southern Angola Basin. In: Hay, W.W., Sibuet, J.C., Barron E.J. et al. (Eds.), Init. Rept. DSDP 75, U.S. Govt. Printing O'ce, Washington, DC, 651-655.
- Roth, P.H., Thierstein, H.R., 1972. In: Hayes, D.E., Pimm, A.C., et al. (Eds.), Calcareous nannoplankton: Leg 14 of the Deep Sea Drilling Project. Initial Rep. DSDP, vol. 14, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 421-486.
- Rothman, D.H., 2002. Atmospheric carbon dioxide levels for the last 500 million years. Proceedings of the National Academy of Sciences 99, 4167-4171.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Beerling, D.J., 2001. Phanerozoic atmospheric CO_2 change: evaluating geochemical and paleobiological approaches. Earth Science Reviews 54, 349-392.
- Ruffell, A., 1991. Sea-level events during the Early Cretaceous in Western Europe. Cretaceous Research 12, 527-551.

-S-

- Sahagian, D., Pinous, O., Olferiev, A., Zakaharov, V., Beisel, A., 1996. Eustatic curve for the middle Jurassic-Cretaceous based on Russian platform and Siberian stratigraphy: Zonal resolution. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 80, 1433-1458.
- Schlager, W., 1981. Mesozoic calciturbidites in DSDP hole 416A- petrographic recognition of a drowned carbonate platform. Initial Report of DSDP Project 50, 733-749.
- Schlanger, S.O., Cita, M.B., 1982. Nature and origin of Cretaceous carbon rich Facies. Academic Press in, book, 229 pp.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences, Geol. Mijnbouw, 55, 179-184.
- Schlanger, S.O., Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Scholle, P.A., 1987. The Cenomanian- Turonian Oceanic Anoxic Event, 1. Stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine $\delta^{13}\text{C}$ excursion. In Marine Petroleum Source Rocks, 26. (ed. J. Brooks & Fleet, A. J.). Geological Society Special

- Publication. 371-399.
- Schmitt, A.K., Emmermann, R., Trumbull, R.B., Buhn, B., Henjes-Kunst, F., 2000. Petrogenesis and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology of the Brandburg complex, Namibia : Evidence for a major mantle contribution in meta-luminous and peralkaline granites. *Journal of Petrology* 41, 1207–1239.
- Scott, R.W., Frost, S.H., Shaffer, B.L., 1988. Early Cretaceous sea-level curves, gulf coast and southeastern Arabia, In: Wilgus, C.K., Hastings, B.S., Kendall, G.St.C., Posamentier, H.W., Ross, C.A., van Wagoner, J.C. (eds.), *Sea-level changes: an integrated approach*. Special publication of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists 42, 275–284.
- Shaviv, N.J., Veizer, J., 2003. Celestial driver of Phanerozoic climate ? *GSA today* 13, 4–10.
- Shearman, D.J., Smith, A.J., 1985. Ikaite, the parent mineral of jarrowite-type pseudomorphs. *Proceedings of the Geologist's Association* 96, 305–314
- Skelton, P.W., 2003. Changing climate and biota the marine record. In: Skelton, P. (Ed.), *The Cretaceous World*. Cambridge University Press, pp. 163–184.
- Sladen. C. P., 1983. Trends in early Cretaceous clay mineralogy in N. W. Europe. *Zitthana* 10, 349–357.
- Spicer, R.A., Parrish, J.T., 1986. Palaeobotanical evidence for cool north polar climates in middle Cretaceous (Albian–Cenomanian) time. *Geology* 14, 703–706.
- Sprovieri, M., Coccioni, R., Lirer, F., Pelosi, N., Lozar, F., 2006. Orbital tuning of a Lower Cretaceous composite record (Maiolica Formation, central Italy). *Paleoceanography* 21, PA4212.
- Stewart, K., Turner, S., Kelley, S., Hawkesworth, C., Kirstein, L., Mantovani, M., 1996. 3-D, ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology in the Paraná continental flood basalt province: *Earth and Planetary Science Letters* 143, 95–109.
- Stille, P., Steinmann, M., Riggs, S.R., 1996. Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys Oceans during the past 180 Ma. *Earth and Planetary Science Letters* 144, 9– 19.
- Stow, D.A.V., Piper, D.J.W., 1984. Deep-water fine-grained sediments : facies models. In Stow, D.A.V., and Piper, D.J.W. (Eds), *Fine-grained sediments : deep water Processes and Facies* : Oxford (Blackwell), 611–645.
- Sun, B.N., Xiao, L., Xie, S.P., Deng, S.H., Wang, Y.D., Jia, H., Turner, S., 2007. Quantitative analysis of paleoatmospheric CO_2 level based on stomatal characters of fossil Ginkgo from Jurassic to Cretaceous in China. *Acta Geologica Sinica-English Edition* 81, 931–939.

-T-

- Tajika, E., 1999. Carbon cycle and climate change during the Cretaceous inferred from a biogeochemical carbon cycle model. *The Island Arc* 8, 293–303.
- Tarduno, J.A., Brinkman, D.B., Renne, P.R., Cottrell, R.D., Scher, H., Castillo, P., 1998. Evidence fro extreme climatic warmth from the late Cretaceous Arctic vertebrates. *Science*, 2241–2244.
- Taylor, K.G., 1990. Berthierine from the non-marine Wealden (Early Cretaceous) sediments of South-East England. *Clay Minerals* 25, 391–399.
- Thibault, N., Husson, D., Harlou, R., Gardin, S., Galbrun, B., Huret, E., Minoletti, F., 2012. Astronomical calibration of upper Campanian–Maastrichtian carbon isotope events and calcareous plankton

- biostratigraphy in the Indian Ocean (ODP hole 762C): implications for the age of the Campanian–Maastrichtian boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 337–338, 52–71.
- Thiede, D.S., Vasconcelos, P.M., 2010. Parana flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. *Geology* 38, 747–750.
- Thierstein, H., 1973. Lower Cretaceous calcareous nannoplankton biostratigraphy. *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt (Austria)* 29, 1–52.
- Thieuloy, J.P., 1973. The occurrence and distribution of boreal ammonites from the Neocomian of southeast France (Tethyan Province). In: Casey, R., Rawson, P.F., (Eds). *The Boreal Lower Cretaceous*. *Geological Journal Special Issue* 5, 289–302.
- Thieuloy, J.P., 1977. Les ammonites boreales des formations neocomiennes du sud-est Français (Province Sijbmediterraneenne). *Geobios*, 10, 395–461.
- Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., Mantovani, M., 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: High precision ^{40}Ar – ^{39}Ar geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 121, 333–348.

-U-

- Upchurch Jr., G.R., Otto-Bliesner, B.L., Scotese, C., 1998. Vegetation-atmosphere interactions and their role in global warming during the latest Cretaceous. *Philos. T. Roy. Soc. B* 353, 97–112.

-V-

- Vakhrameev, V.A., 1978. The climates of the northern hemisphere in the Cretaceous in light of paleobotanical data. *Paleontological Journal* 12, 143–154.
- Vakhrameev, V.A., 1991. *Jurassic and Cretaceous floras and climates of the earth*, Cambridge University Press.
- Valdes, P.J., Sellwood, B.W., Price, G.D., 1996. Evaluating concepts of Cretaceous equability. *Paleoclimates* 1, 139–158.
- Van de Schootbrugge, 2001. Influence of paleo-environmental changes during the Hauterivian (early Cretaceous) on carbonate deposition along the northern margin of the Tethys: Evidence from geochemical records (C, O, and Sr-isotopes, P, Fe, Mn). Thèse de l'Institut de Géologie de l'Université de Neuchâtel, 282 pp.
- Van de Schootbrugge, B., Föllmi, K., Bulot, L.G., Burns, S.J., 2000. Paleooceanographic changes during the early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 15–31.
- Van de Schootbrugge, B., Kuhn, O., Adatte, T., Steinmann, P., Föllmi, K.B., 2003. Decoupling of P and C_{org} -burial following Early Cretaceous (Valanginian–Hauterivian) platform drowning along the NW Tethyan margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 199, 315–331.
- Veizer, J., Godderis, Y., Francois, L.M., 2000. Evidence for decoupling of atmospheric CO_2 and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature* 408, 698–701.

-W-

- Waichel, B., de Lima, E.V., Viana, A.R., Scherer, C.M., Bueno, G.V., Dutra, G., 2012. Stratigraphy and volcanic facies architecture of the Torres Syncline, Southern Brazil, and its role in understanding the Paraná-Etendeka continental flood basalt province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 215–216, 74–82.
- Wallmann, K., 2001. Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 18, 3005–3025.
- Wan, X.Q., Gao, L.F., Li, G.B., Chen, W., Zhang, Y., 2005. Jurassic-Cretaceous boundary strata in Gyangze–Nagarze area: Tibet. *Geoscience* 19, 479–487.
- Watkins, R.T., McDougall, I., 1994. K-Ar ages of the Brandberg and Okenyenya igneous complexes, north-western Namibia. *Geol Rundsch* 83, 348–356.
- Watson, J., Alvin, K.L., 1996. An English Wealden floral list, with comments on possible environmental indicators, *Cretaceous Research* 17, 5–26.
- Weedon, G.P., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., Hesselbo, S.P., 1999. Astronomical calibration of the Jurassic time-scale from cyclostratigraphy in British mudrock formations. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 357, 1787–1813.
- Weissert, H., 1989. C-isotope stratigraphy, a monitor of palaeoenvironmental change: a case study from the early Cretaceous. *Surveys in Geophysics* 10, 1–61.
- Weissert, H., Channell, J.E.T., 1989. Tethyan carbonate carbon isotope stratigraphy across the Jurassic-Cretaceous boundary : and indicator of decelerated global carbon cycling ? *Paleoceanography* 4, 483–494.
- Weissert, H., Erba, E., 2004. Volcanism, CO₂ and paleoclimate: a late Jurassic-Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record, *Journal of the Geological Society London* 161, 695–702.
- Weissert, H., Lini, A., 1991. Ice age interludes during the time of greenhouse climate?, in Müller, D.W., McKenzie, J.A. Weissert, H., (Eds.), *Controversies in Modern Geology*. Academic Press, London, pp. 173–191.
- Weissert, H., Lini, A., Föllmi, K. B., Kuhn, O., 1998. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: a possible link? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 137, 189–203.
- Weissert, H., McKenzie, J., Judith, A., Channel, J.E.T., 1985. Natural variations in the carbon cycle during the Early Cretaceous, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural variations Archean to the Present*. Geophysical Monograph 32, 531–545.
- Westermann, S., Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Fleitmann, D., Matera, V., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2013. Palaeoenvironmental changes during the Valanginian: new insights from variations in phosphorus contents and bulk- and clay mineralogies in the western Tethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 392, 196–208.
- Westermann, S., Föllmi, K.B., Adatte, T., Matera, V., Schnyder, J., Fleitmann, D., Fiet, N., Ploch, I., Duchamp-Alphonse, S., 2010. The Valanginian $\delta^{13}\text{C}$ excursion may not be an expression of a global anoxic event. *Earth Planetary Science Letter* 290, 118–131.

- White, R.S., McKenzie, D.P., 1995. Mantle plumes and flood basalts. *Journal of Geophysical Research* 100, 543–585.
- Wigand, M., Schmitt, A.K., Trumbull, R.B., Villa, I.M., Emmermann, R., 2004. Short-lived magmatic activity in an anorogenic subvolcanic complex: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and ion microprobe U–Pb zircon dating of the Erongo, Damaraland, Namibia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 130, 285–305.
- Williams, J.R., Bralower, T.J., 1995. Nannofossil assemblages, fine fraction stable isotopes, and the paleoceanography of the Valanginian–Barremian (early Cretaceous) North-Sea Basin. *Paleoceanography* 10, 815–839.
- Wilpshaar, M., Leereveld, H., Visscher, H., 1997. Early Cretaceous sedimentary and tectonic development of the Dauphinois Basin (SE France). *Cretaceous Research* 18, 457–468.
- Wortmann, U.G., Weissert, H., 2000. Tying platform drowning to perturbations of the global carbon cycle with a $\delta^{13}\text{C}$ org-curve from the Valanginian of DSDP Site 416. *Terra Nova* 12, 289–294.

-Z-

- Zhou, J., Poulsen, C.J., Rosenbloom, N., Shields, C., Briegleb, B., 2012. Vegetation-climate interactions in the arm mid-Cretaceous. *Climate of the Past* 8, 565–576.
- Zhu, D.C., Pan, G.T., Mo, X.X., Liao, Z.L., Jiang, X.S., Wang, L.Q., Zhao, Z.D., 2007. Petrogenesis of volcanic rocks in the Sangxiu Formation, central segment of Tethyan Himalayas: A probable example of plume-lithosphere interaction. *Journal of Asian Earth Sciences* 29, 320–335.
- Zhu, D.C., Mo, X.X., Pan, G.T., Zhao, Z.D., Dong, G.C., Shi, Y.R., Liao, Z.L., Zhou, C.Y., 2008a. Petrogenesis of the earliest Early Cretaceous basalts and associated diabbases from Cona area, eastern Tethyan Himalaya in south Tibet: Interaction between the incubating Kerguelen plume and eastern Greater India lithosphere?. *Lithos* 100, 147–173.
- Zhu, D.C., Mo, X.X., Zhao, Z.D., Niu, Y.L., Chung, S.L., 2008b. Whole-rock elemental and zircon Hf isotopic geochemistry of mafic and ultramafic rocks from the Early Cretaceous Comei large igneous province in southeast Tibet: Constraints on mantle source characteristics and petrogenesis (extended abstract): *Himalayan Journal of Sciences* 5, 178–180.
- Zhu, D.C., Chung, S.L., Mo, X.X., Zhao, Z.D., Niu, Y.L., Song, B., Yang, Y.H., 2009. The 132 Ma Comei–Bunbury large igneous province: remnants identified in presentday southeastern Tibet and southwestern Australia. *Geology* 37, 583–586.
- Ziegler, P.A., 1988. Late Jurassic–Early Cretaceous Central Atlantic sea-floor spreading, closure of Neo-Tethys, and opening of Canada Basin. In: Ziegler, P.A. (Ed) *Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys*, AAPG. Mem. 43, 63–82.
- Ziegler, A.M., Raymond, A.L., Gierlowski, T.C., Horrell, M.A., Rowley, D.B., Lottes, A.L., 1987. Coal, climate and terrestrial productivity: the present and the early Cretaceous compared. *Geological Society Special Publication* 32, 22–49.

ANNEXES

Table des matières

Annexe 1 : Acquisition des données, calibration analytique et spectres d'analyses	231
1.1. Analyses minéralogiques par diffraction aux rayons X	231
1.1.1. La fraction argileuse : outil analytique et exemple d'un diffractogramme	231
1.1.2. La roche totale : outil analytique et exemple d'un diffractogramme	234
1.2. Analyses géochimiques	236
1.2.1. Analyses des éléments majeurs (%) et en traces (ppm) par fluorescence aux rayons X.....	236
1.2.2. Analyses en phosphore (ppm) par spectrophotométrie	242
1.2.3. Analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène (‰ PDB) par spectrométrie de masse	243
1.3. Analyses de la susceptibilité magnétique de la roche totale.....	244
Annexe 2 : Synthèse bibliographique des sites ODP/DSDP du Valanginien	245
2.1. Synthèse des sites	245
2.2. Sélection du site ODP 765C.....	250

Annexe 1 : Acquisition des données, calibration analytique et spectres d'analyses

Cette première annexe se focalise sur l'acquisition des données, des différentes analyses réalisées dans ce travail. Nous allons présenter ici la diffraction aux rayons X, la fluorescence aux rayons X, la spectrophotométrie, la spectrométrie de masse ou encore l'acquisition des données magnétiques.

1.1. Analyses minéralogiques par diffraction aux rayons X

Les rayons X (RX) sont des ondes électromagnétiques courtes. Lorsqu'on dirige un faisceau de RX sur une substance minérale, elle est excitée et émet des RX d'une certaine longueur d'onde (λ), fonction de son poids atomique et son agencement structural. En analysant le spectre de RX, on peut connaître la nature minéralogique de la substance irradiée. Dans notre travail nous avons

1.1.1. La fraction argileuse : outil analytique et exemple d'un diffractogramme

La composition minéralogique de la fraction argileuse a été analysée au laboratoire IDES de l'Université Paris Sud XI, au moyen d'un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO qui possède les caractéristiques suivantes : (**Figure 1-1**)

- Anode : cuivre
- Détecteur : X' Celerator
- Cathode : tungstène
- Filtre : nickel
- Energie : Tension 45V, Intensité 40 mA
- Fente de divergence : 15 mm



Figure 1-1 : Diffractomètre à rayon X utilisé pour les analyses minéralogique de la fraction argileuse.

Les résultats se présentent sous la forme de diffractogrammes comportant un certains nombres de raies spécifiques des minéraux présents. L'estimation semi quantitative des différents minéraux du cortège argileux a été effectuée à partir de l'examen combiné de trois diffractogrammes obtenus par l'analyse de l'échantillon dans des conditions naturelles, après saturation à l'éthylène-glycol, et après chauffage à 490°C pendant 2h. A titre d'exemple un diffractogramme (826M à Orpierre) est illustré sur la **Figure 1-2**.

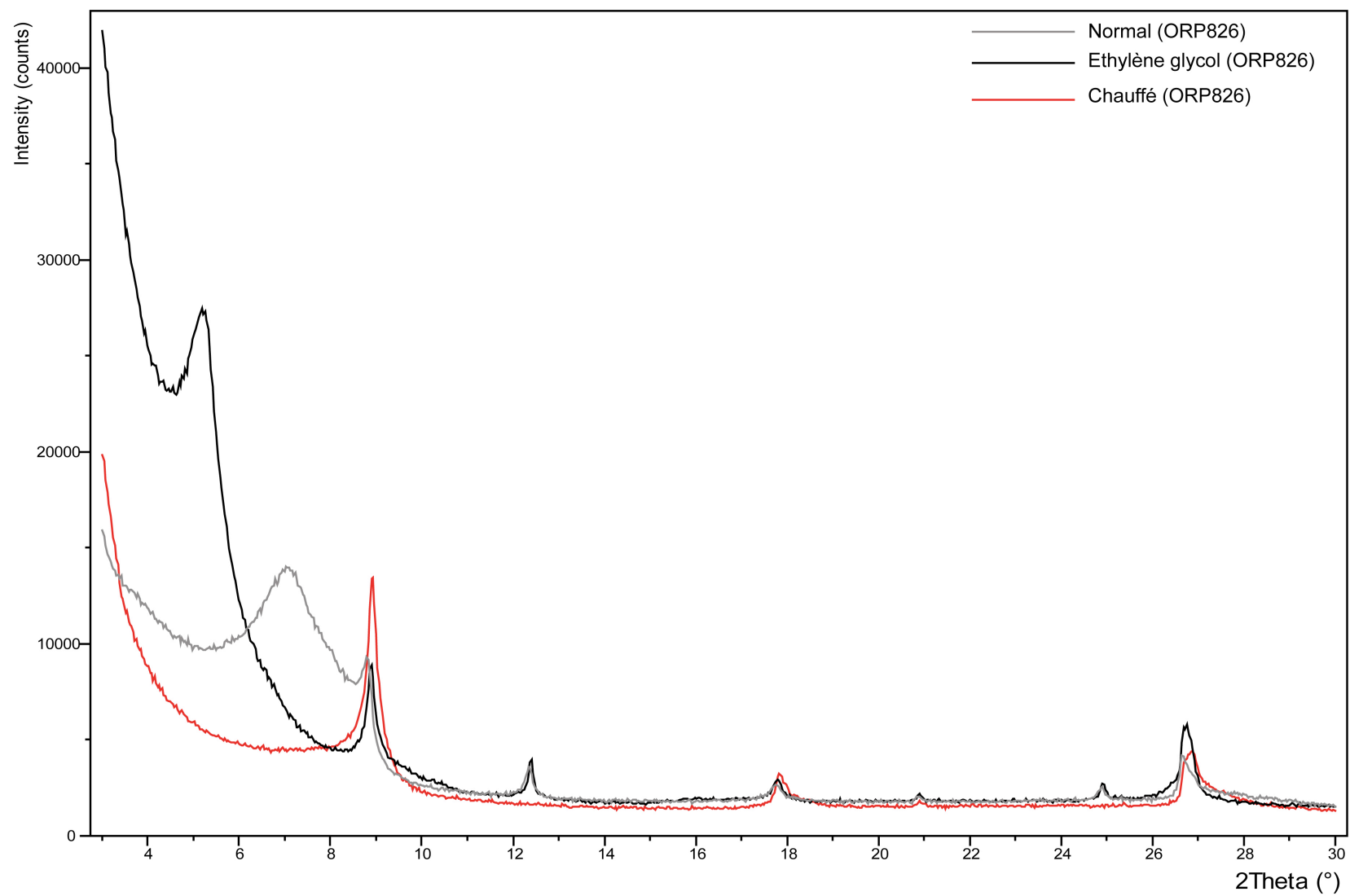


Figure 1-2 : Diffractogramme obtenu pour un des échantillons de la coupe d'Orpierre (échantillon cortège argileux 826M).

1.1.2. La roche totale : outil analytique et exemple d'un diffractogramme

La composition minéralogique de la roche totale a été analysée au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Lausanne (institut des sciences de la Terre), au moyen d'un diffractomètre Scintag XRD 2000 avec les caractéristiques suivantes : (**Figure 1-3**)

-Rayonnement CuK α : $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$

-DéTECTEUR spectral : cristal Thermo ARL qui permet d'éliminer le K β du Cu et les raies parasites du Fe sans recourir à des filtres

-Cathode : tungstène

-Energie : Tension 45V, Intensité 40 mA

-Fente normales 0,5/0,3

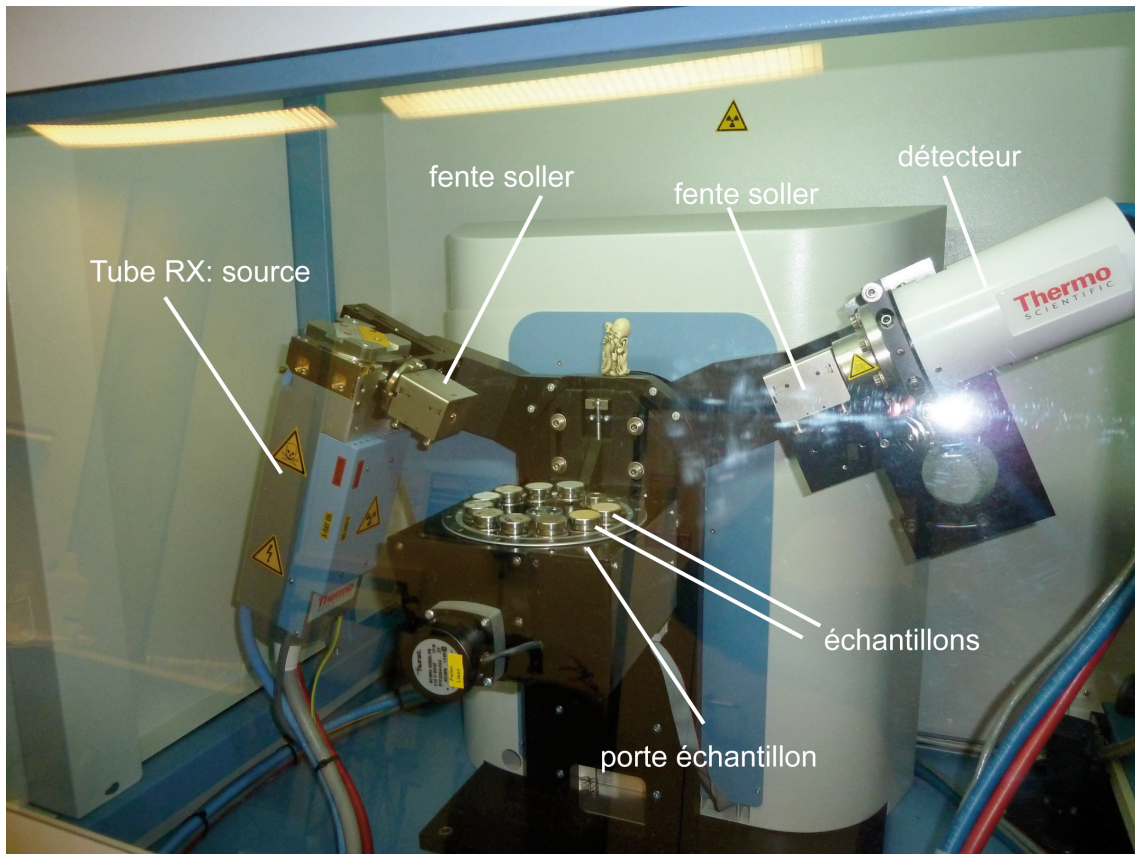


Figure 1-3 : Diffractomètre à rayon X utilisé pour les analyses minéralogique de la roche totale.

La méthode utilisée pour la semi quantification des minéraux de la roche totale est la méthode du dosage par étalon externe. Cette méthode prend en compte les coefficients d'absorption massique de chaque minéral. Les intensités des pics d'un mélange reflètent les proportions de chaque composant dans ce mélange. La quantification se fait donc en utilisant l'intensité d'un pic caractéristique pour le minéral présent dans l'échantillon analysé, et l'intensité du minéral pure (standard externe). Un exemple de diffractogramme est illustré par la **Figure 1-4**.

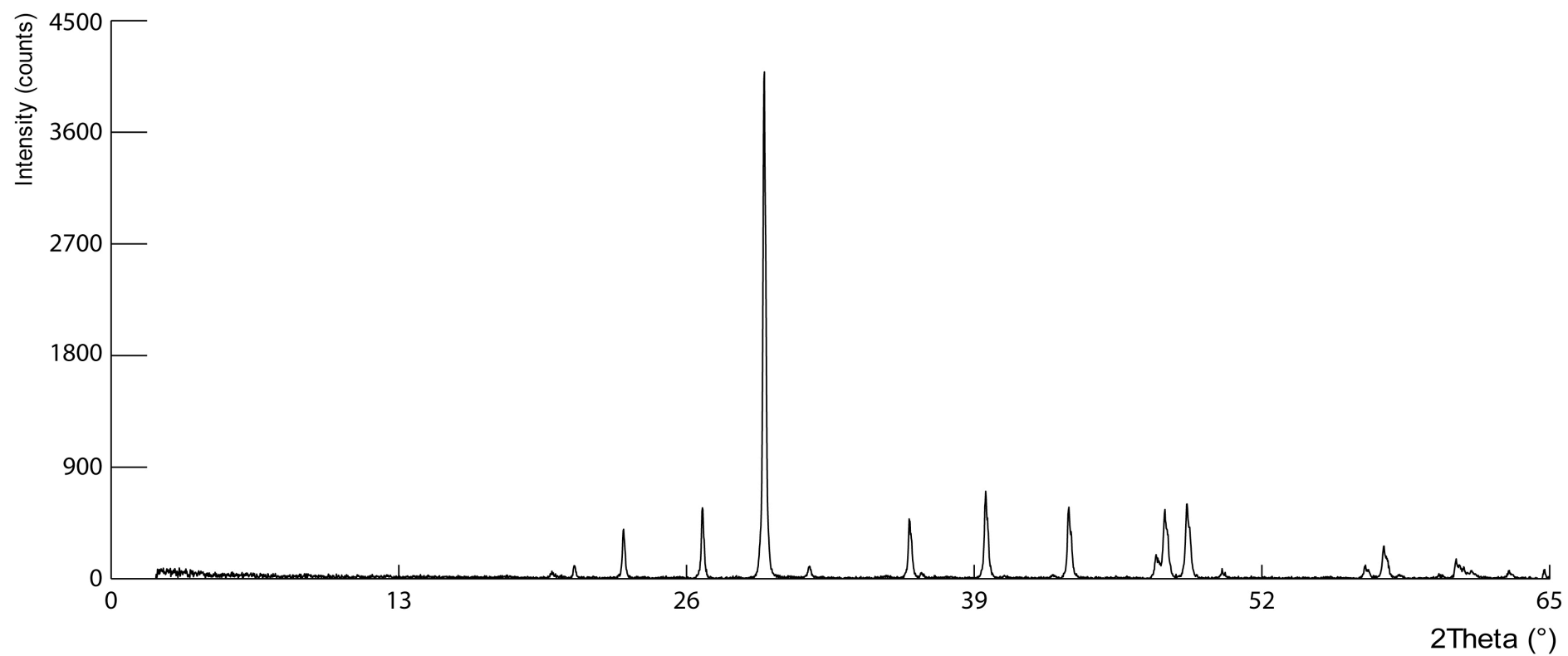


Figure 1-4 : Diffractogramme obtenu pour un des échantillons de la coupe d'Orpierre (échantillon roche totale 826M).

1.2. Analyses géochimiques

1.2.1. Analyses des éléments majeurs (%) et en traces (ppm) par fluorescence aux rayons X

Le laboratoire de fluorescence à rayons X de l'Université de Lausanne, où ont été effectués les analyses, est équipé d'un spectromètre de fluorescence des rayons X de type « Panalytical PW 2400 » muni d'un chargeur automatique d'une capacité de 106 échantillons et destiné à l'analyse quantitative des éléments compris dans le tableau périodique entre le fluor (F) et l'uranium (U) (**Figure 1-5**). Les dosages des éléments traces se font sur des pastilles de poudre pressées de 4 cm de diamètre et les dosages des éléments majeurs sur des pastilles fondues. L'appareil est équipé de manière à travailler avec un tube RX à anode au Rhodium (Rh), qui est un bon compromis pour les éléments légers (majeurs) et les éléments lourds (traces). Les limites de détection se situent à environ 0,01% pour les majeurs et de 1 à 5 ppm pour les traces.



Figure 1-5 : Fluorescence aux rayons X pour les dosages des éléments traces et majeurs.

La machine est constituée d'un dispositif servant à exposer les échantillons face au faisceau de RX incidents. Elle est équipée d'un cristal servant à la dispersion du spectre permettant d'analyser chaque longueur d'onde. Elle est équipée d'un compteur de RX à flux gazeux mesurant l'intensité des RX secondaires et d'un compteur de RX à scintillation muni d'un cristal synthétique ou organique mesurant les longueurs d'ondes courtes (**Figure 1-6**). La puissance utilisée pour les analyses de majeurs et traces est de 40 kV/60 mA et 60 kV/40 mA.

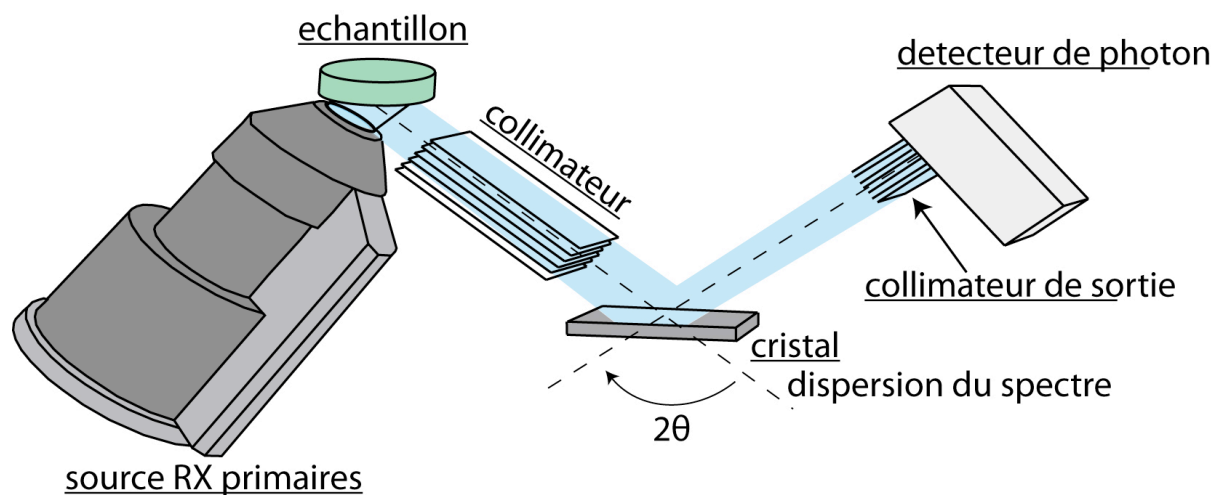


Figure 1-6 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une fluorescence à rayons X.

La procédure d'analyse est une méthode indirecte par étalonnage ou calibration par l'utilisation d'étalons/standards de roches et de sols de composition connue (**Tableau 1-1** ; **Tableau 1-2**). Les intensités brutes des RX doivent être préalablement corrigées contre les effets physiques (absorption, excitation secondaire, ...). Les propriétés de l'étalonnage avec les incertitudes 2s moyenne absolue et relative pour les majeurs et les traces sont indiquées dans les **Tableau 1-3** et **Tableau 1-4**.

Contrôle des analyses Majeurs bruts, (CARBONATES), par FRX au CENTRE D'ANALYSE MINERALE - Février 2011																	
TS1 CIMENT			TS2 FARINE BRUTE			TS3 ARGILE			TS4 CALCAIRE			TS5 MARNE			TS6 BRIQUE RECUITE		
Majeurs			Majeurs			Majeurs			Majeurs			Majeurs			Majeurs		
wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.
SiO2	20,91	20,94	SiO2	23,81	23,94	SiO2	52,07	53,44	SiO2	0,62	0,78	SiO2	34,75	34,65	SiO2	20,63	20,84
TiO2	0,31	0,31	TiO2	0,26	0,23	TiO2	0,81	0,82	TiO2	0,02	0,02	TiO2	0,6	0,54	TiO2	0,35	0,33
Al2O3	6,09	6,1	Al2O3	5,05	5,15	Al2O3	13,69	14,19	Al2O3	0,32	0,27	Al2O3	9,91	10,01	Al2O3	6,79	6,78
Fe2O3	2,97	2,93	Fe2O3	2,82	2,82	Fe2O3	4,75	5,19	Fe2O3	0,16	0,14	Fe2O3	3,68	3,71	Fe2O3	3,3	3,28
MnO	0,08	0,08	MnO	0,14	0,09	MnO	0,06	0,06	MnO	0,05	0,03	MnO	0,1	0,06	MnO	0,09	0,08
MgO	2,02	2,01	MgO	1,64	1,56	MgO	2,28	2,07	MgO	0,85	0,73	MgO	3,25	3,03	MgO	1,82	1,82
CaO	64,18	64,7	CaO	64,28	64,51	CaO	20,13	20,27	CaO	98,12	97,5	CaO	44,09	43,79	CaO	64,51	64,94
Na2O	0,15	0,16	Na2O	0,31	0,26	Na2O	0,23	0,23	Na2O	0,05	0,81*	Na2O	0,34	0,38	Na2O	0,21	0,53*
K2O	1,2	1,22	K2O	1,03	1,07	K2O	3,7	3,67	K2O	0,02	0,05	K2O	2,28	2,27	K2O	1,1	1,21
P2O5	0,09	0,09	P2O5	0,11	0,10	P2O5	0,11	0,11	P2O5	0,035	0,03	P2O5	0,11	0,1	P2O5	0,09	0,09
Cr2O3	0	0,01	Cr2O3	0	0,01	Cr2O3	0	0,02	Cr2O3	0	0	Cr2O3	0	0,01	Cr2O3	0	0,01
NiO	0	0	NiO	0	0	NiO	0	0,01	NiO	0	0	NiO	0	0	NiO	0	0
Somme	98,00	98,55	Somme	99,45	99,74	Somme	97,83	100,08	Somme	100,25	100,36	Somme	99,11	98,55	Somme	98,89	99,91
Remarques : * = Pastilles Fondues usées (à refondre), ** = Etalonnage Htes teneurs Mg																	

	TS7			372			393			368			SL-1			878-1		
	SABLE			CIMENT PORTLAND			CALCAIRE			DOLOMITE						LAITIER de haut founeau		
Majeurs			Majeurs			Majeurs			Majeurs			Majeurs			Majeurs			
wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	wt-%	théor.	C.A.M.	%	théor.	C.A.M.	%	théor.	C.A.M.	
SiO2	56,51	56	SiO2	21,68	21,75	SiO2	1,24	1,16	SiO2	1,73	1,4	SiO2	35,73	36,18	SiO2	33,73	32,65	
TiO2	0,23	0,23	TiO2	0,34	0,32	TiO2	0,02	0,02	TiO2	n.d.	0,02	TiO2	0,38	0,38	TiO2	0,62	0,64	
Al2O3	5,06	5,21	Al2O3	5,45	5,54	Al2O3	0,21	0,28	Al2O3	0,32	0,27	Al2O3	9,63	9,69	Al2O3	15,97	15,52	
Fe2O3	2,24	2,43	Fe2O3	2,53	2,48	Fe2O3	0,08	0,08	Fe2O3	0,43	0,45	Fe2O3	0,92	1,08	Fe2O3	0,86	0,92	
MnO	0,09	0,09	MnO	0,06	0,07	MnO	0,02	0,04	MnO	0,11	0,13	MnO	0,86	0,86	MnO	1,28	1,27	
MgO	2,31	2,21	MgO	1,32	1,31	MgO	0,27	0,36	MgO	39,29	39,3**	MgO	12,27	12,28	MgO	9,62	9,38	
CaO	31,61	31,32	CaO	66,98	66,15	CaO	97,96	97,58	CaO	57,90	58,3	CaO	37,48	37,52	CaO	35,63	35,31	
Na2O	1,17	1,15	Na2O	0,21	0,41*	Na2O	0,04	0,33*	Na2O	n.d.	0,02	Na2O	0,39	0,41	Na2O	0,47	0,56	
K2O	1,03	1,03	K2O	0,63	0,64	K2O	0,04	0,01	K2O	n.d.	0	K2O	0,51	0,48	K2O	1,29	1,28	
P2O5	0,11	0,11	P2O5	0,19	0,2	P2O5	0,01	0,03	P2O5	n.d.	0,02	P2O5	0,00	0,01	P2O5	0,03	0,04	
Cr2O3	0,00	0	Cr2O3	0,00	0,01	Cr2O3	0,00	0	Cr2O3	0,00	0,01	Cr2O3	0,00	0	Cr2O3	0,00	0,01	
NiO	0,00	0	NiO	0,00	0	NiO	0,00	0	NiO	0,00	0	(S)	1,26***	n.d.	(S)	0,83***	n.d.	
Somme	100,36	99,78	Somme	99,39	98,88	Somme	99,87	99,89	Somme	99,78	99,92	Somme	98,17	98,89	Somme	99,50	97,58	

Tableau 1-1 : Contrôle des analyses trace par fluorescence X, par divers standards (document Université de Lausanne).

Contrôle des analyses Traces par FRX au CENTRE D'ANALYSE MINERALE - Etalonnage Février 2010																													
SY-2 SYENITE			G-2 GRANITE			BR BASALT			NIM-G GRANITE			STM SYENITE			SDC MICASCHIST			BHVO BASALT			AGV ANDESITE			GSP GRANODIORITE			QLO QTZ LATITE		
TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.	TRACES (ppm)	théor.	C.A.M.
Nb	(29)	35	Nb	(12)	10	Nb	98	100	Nb	53	53	Nb	268	268	Nb	(18)	18	Nb	19	20	Nb	(14.1)	13	Nb	25.3	25	Nb	10.3	11
Zr	(280)	292	Zr	309	310	Zr	300	294	Zr	1210	1208	Zr	290	292	Zr	179	172	Zr	239	232	Zr	239	232	Zr	530	532	Zr	185	188
Y	128	128	Y	11	8	Y	30	31	Y	143	144	Y	46	44	Y	40	39	Y	25.1	25	Y	20	19	Y	26	28	Y	24	27
Sr	271	280	Sr	480	472	Sr	1320	1319	Sr	10	11	Sr	700	703	Sr	183	182	Sr	403	393	Sr	665	608	Sr	234	234	Sr	336	338
U	284	284	U	2.07	<2<	U	2.5	2	U	(18)	22	U	9.06	11	U	3.14	4	U	0.42	3	U	1.92	<2<	U	2.54	2	U	1.94	2
Rb	217	214	Rb	170	170	Rb	47	47	Rb	320	324	Rb	118	124	Rb	127	123	Rb	9.1	14	Rb	67.3	61	Rb	252.7	254	Rb	72.4	73
Th	379	380	Th	24.7	23	Th	11	11	Th	51	52	Th	31	34	Th	12.1	10	Th	1.08	4	Th	6.5	10	Th	106	107	Th	4.5	6
Pb	85	82	Pb	30	29	Pb	5	4	Pb	40	42	Pb	17.7	17	Pb	25	27	Pb	2.6	4	Pb	36	29	Pb	55	56	Pb	20.4	21
Ga	29	27	Ga	23	21	Ga	19	15	Ga	27	27	Ga	36	34	Ga	21.2	21	Ga	21	22	Ga	20	19	Ga	23	25	Ga	(17)	19
Zn	248	241	Zn	86	87	Zn	160	150	Zn	50	54	Zn	235	235	Zn	103	99	Zn	105	103	Zn	88	81	Zn	104	105	Zn	61	64
Cu	(5.2)	7	Cu	(11)	18	Cu	72	74	Cu	12	16	Cu	(4.6)	<2<	Cu	30	27	Cu	136	137	Cu	60	53	Cu	33	27	Cu	29	32
Ni	(9.9)	11	Ni	(5)	3	Ni	260	259	Ni	(8)	8	Ni	(3)	3	Ni	(38)	30	Ni	121	121	Ni	(16)	15	Ni	(8.8)	7	Ni	(5.8)	3
Co	8.6	10	Co	4.6	4	Co	52	53	Co	(4)	2	Co	(0.9)	<2<	Co	17.9	18	Co	45	42	Co	15.3	16	Co	6.6	6	Co	7.2	7
Cr	(9.5)	9	Cr	(8.7)	9	Cr	380	376	Cr	12	15	Cr	(4.3)	<2<	Cr	64	60	Cr	290	298	Cr	10.1	17	Cr	(9)	9	Cr	(3.2)	9
V	(50)	52	V	36	35	V	235	234	V	(2)	6	V	(8.7)	3	V	102	103	V	317	312	V	121	125	V	(47)	59	V	(47)	51
Ce	(175)	159	Ce	160	167	Ce	151	155	Ce	195	195	Ce	259	250	Ce	93	83	Ce	39	37	Ce	68	69	Ce	399	414	Ce	54	55
Nd	(73)	69	Nd	55	57	Nd	65	70	Nd	72	74	Nd	79	71	Nd	40	39	Nd	25.2	22	Nd	33	31	Nd	196	211	Nd	(26)	25
Ba	460	461	Ba	1882	1890	Ba	1050	1080	Ba	(120)	119	Ba	560	547	Ba	(630)	668	Ba	139	107	Ba	1226	1242	Ba	1300	1275	Ba	1370	1368
La	75	76	La	89	100	La	82	91	La	109	106	La	150	160	La	42	40	La	15.8	11	La	38	52	La	184	178	La	27	30
Hf	(7.7)	9	Hf	7.9	9	Hf	5.6	7	Hf	(12)	6	Hf	28	23	Hf	8.3	7	Hf	4.38	5	Hf	5.1	7	Hf	15.5	10	Hf	4.6	8
As	17.3	17	As	(0.25)	3	As	(2)	<3<	As	(15)	10	As	(4.6)	9	As	0.22	3	As	(0.4)	<3<	As	(0.88)	4	As	(0.1)	5	As	(3.5)	<3<
Sc	7	7	Sc	3.5	5	Sc	25	25	Sc	(1)	3	Sc	0.61	<2<	Sc	17	16	Sc	31.8	31	Sc	12.2	13	Sc	6.2	4	Sc	(8.9)	8

Tableau 1-2 : Contrôle des analyses trace par fluorescence X, par divers standards (document Université de Lausanne).

(Hautes teneurs en SiO₂)

Composés	Gamme d'étalonnage	Incertitude 2s moyenne absolue (%)	Incertitude 2s moyenne relative (%)
1. SiO ₂	38 --> 76 %	0,3	0,5
2. TiO ₂	0 --> 4 %	0,03	1,5
3. Al ₂ O ₃	10 --> 30 %	0,2	1
4. Fe ₂ O ₃	0 --> 14 %	0,1	1,5
5. MnO	0 --> 1 %	0,015	3
6. MgO	0 --> 16 %	0,15	2
7. CaO	0 --> 14 %	0,15	2
8. Na ₂ O	0 --> 9 %	0,15	3
9. K ₂ O	0 --> 15 %	0,06	1
10. P ₂ O ₅	0 --> 1 %	0,02	4
11. Cr ₂ O ₃	0 --> 0.1 %	0,003	6
12. NiO	0 --> 0.1 %	0,005	10

(Basses teneurs en SiO₂)

Composés	Gamme d'étalonnage	Incertitude 2s moyenne absolue (%)	Incertitude 2s moyenne relative (%)
1. SiO ₂	38 --> 54 %	0,5	1,3
2. TiO ₂	0 --> 3 %	0,05	3
3. Al ₂ O ₃	0 --> 20 %	0,2	2
4. Fe ₂ O ₃	8 --> 18 %	0,3	2
5. MnO	0 --> 0.3 %	0,01	7
6. MgO	4 --> 45 %	0,3	1,2
7. CaO	0 --> 14 %	0,15	2
8. Na ₂ O	0 --> 3 %	0,1	7
9. K ₂ O	0 --> 2 %	0,02	2
10. P ₂ O ₅	0 --> 1 %	0,02	4
11. Cr ₂ O ₃	0 --> 3.5 %	0,015	1
12. NiO	0 --> 0.4 %	0,006	3

Tableau I-3 : Analyses majeurs et propriété de l'étalonnage pour des échantillons silicatés (document université de Lausanne).

Analyses Traces : Propriétés de l'étalonnage

Eléments	Gamme d'étalonnage	Seuil de détection moyen (ppm)	Seuil de détection basses teneurs (->50ppm)	Incertitude 2s moyenne absolue (ppm)	Incertitude 2s moyenne absolue (ppm) basses teneurs Gamme ppm ()	Incertitude 2s moyenne absolue (ppm) hautes teneurs Gamme ppm ()
1. Nb	7 --> 270 ppm	1	0.6	3	5 (-> 30)	1.5 (-> 270)
2. Zr	11 --> 1210 ppm	1	0.7	20	30 (-> 200)	15 (-> 1210)
3. Y	11 --> 140 ppm	1	0.8	4	4 (-> 50)	1 (->140)
4. Sr	5 --> 1370 ppm	1	0.8	9	10 (-> 200)	6 (-> 1370)
5. U	0.4 --> 650 ppm	1.5	0.7	1	1 (-> 20)	0.5 (-> 650)
6. Rb	6 -->390 ppm	1	0.6	7	8 (-> 100)	4 (-> 390)
7. Th	1 --> 380 ppm	2	1.4	7	7 (-> 20)	4 (-> 380)
8. Pb	2 --> 130 ppm	2	1.1	6	8 (-> 40)	4 (->130)
9. Ga	15 --> 100 ppm	1	0.5	2.5	3 (->30)	1 (->100)
10. Zn	20 --> 290 ppm	2	1.1	11	12 (-> 60)	7 (-> 290)
11. Cu	4 --> 140 ppm	2	1.1	9	10 (-> 50)	6 (-> 140)
12. Ni	3 --> 270 ppm	2	0.9	8	12 (->40)	4 (->270)
13. Co	0.3 --> 90 ppm	2	1	3	4 (->20)	2 (-> 90)
14. Cr	3 --> 380 ppm	2	1.1	6	8 (-> 40)	4 (-> 380)
15. V	5 --> 530 ppm	2	1.2	12	15 (-> 50)	8 (-> 530)
16. Ce	1 --> 400 ppm	3	1.1	18	16 (->50)	10 (-> 400)
17. Nd	2 --> 200 ppm	4	1.6	10	11 (-> 40)	7 (-> 200)
18. Ba	20 --> 1300 ppm	9	7	60	70 (-> 200)	40 (-> 1300)
19. La	2 --> 200 ppm	4	2.8	13	15 (-> 40)	8 (-> 200)
20. S	30 --> 600 ppm	3	2.4	42	50 (-> 200)	30 (->600)
21. Hf	4 --> 30 ppm	1	0.7	1	1.5 (-> 10)	0.5 (-> 30)
22. As	0.2 --> 70 ppm	3	0.6	1	2 (-> 15)	1.5 (-> 70)
23. Sc	0.2 --> 60 ppm	2	1.2	1.5	2 (-> 20)	1 (-> 60)

Tableau I-4 : Propriétés de l'étalonnage des analyses trace (document Université de Lausanne).

1.2.2. Analyses en phosphore (ppm) par spectrophotométrie

L'acquisition des teneurs en phosphore est déterminée par une méthode colorimétrique, au laboratoire de géochimie sédimentaire de l'Université de Lausanne. L'intensité de la coloration est déterminée par un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 25. Plus la coloration est intense, plus la concentration en phosphates dans la solution est importante. La concentration des phosphates (PO_4 mg/L) est obtenue par calibration avec des solutions standard dont la concentration est connue.

Une fois allumé, le spectrophotomètre se stabilise pendant une durée de 30 à 45 minutes. Les données vont être acquises sous le logiciel « data collection ». La longueur d'onde est réglée à 810 nm, un premier autozéro est effectué. Le blanc est inséré dans le support pour les analyses (**Figure 1-7**) dans le but d'établir l'autozéro de la machine. Les standards sont mesurés au début et à la fin des analyses et leurs absorbances sont rentrés dans le fichier résultat afin de faire une calibration (**Figure 1-7**). Chaque échantillon est par la suite mesuré, leurs absorbances sont notés dans le fichier Excel. Le calcul des concentrations en phosphore des échantillons est effectué en intégrant la masse de l'échantillon. L'incertitude sur les concentrations de phosphore est de $\pm 5\%$.

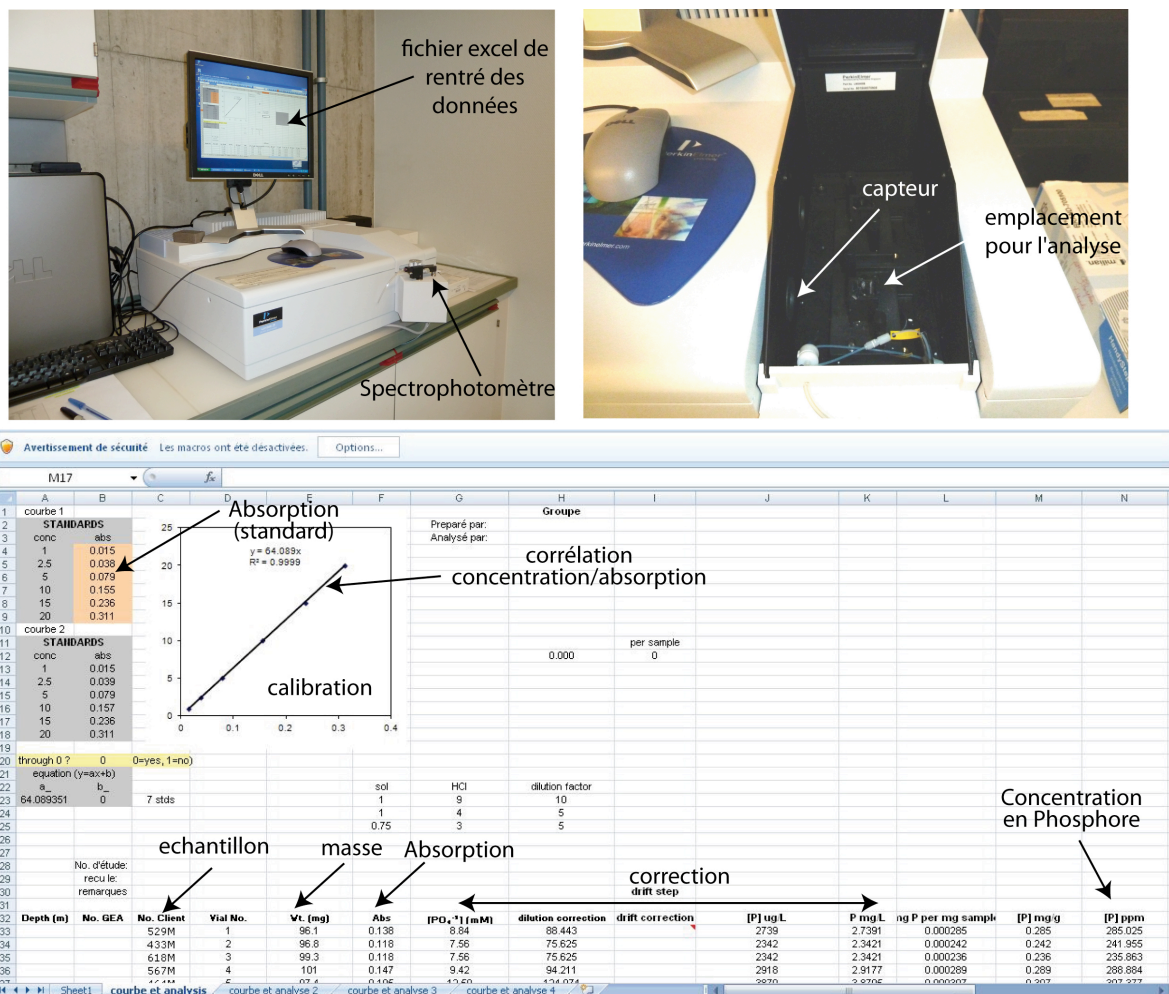


Figure 1-7 : Spectrophotomètre et calibration pour le calcul de la concentration en phosphore.

1.2.3. Analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène (‰ PDB) par spectrométrie de masse

L'acquisition des valeurs en isotopes stables du carbone et de l'oxygène s'est effectuée au laboratoire des isotopes stables de l'Université de Lausanne. Les échantillons sont placés sur une ligne de préparation automatique couplée à un spectromètre de masse ThermoFinnigan Gas Bench II, et lié à un Delta^{plus} XL (Révész et Landwehr, 2002) (**Figure 1-8**). L'échantillon réagit avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 70°C. Le CO_2 est ensuite récupéré et envoyé dans le spectromètre de masse par un flux d'hélium (He) (**Figure 1-8**). L'acquisition se fait au travers 10 mesures successives. Le rapport isotopique est reporté sous la notation delta (δ) en pour mil (‰) par rapport au standard de référence qu'est la bélemnite de Caroline du Sud (Pee Dee Belemnite). L'incertitude analytique (2σ) est estimée par la reproductibilité analytique des échantillons par rapport à un standard international le NBS-19 et par un standard interne (au laboratoire) le Carrara Marble. L'incertitude n'est pas supérieure à $\pm 0,1$ ‰.

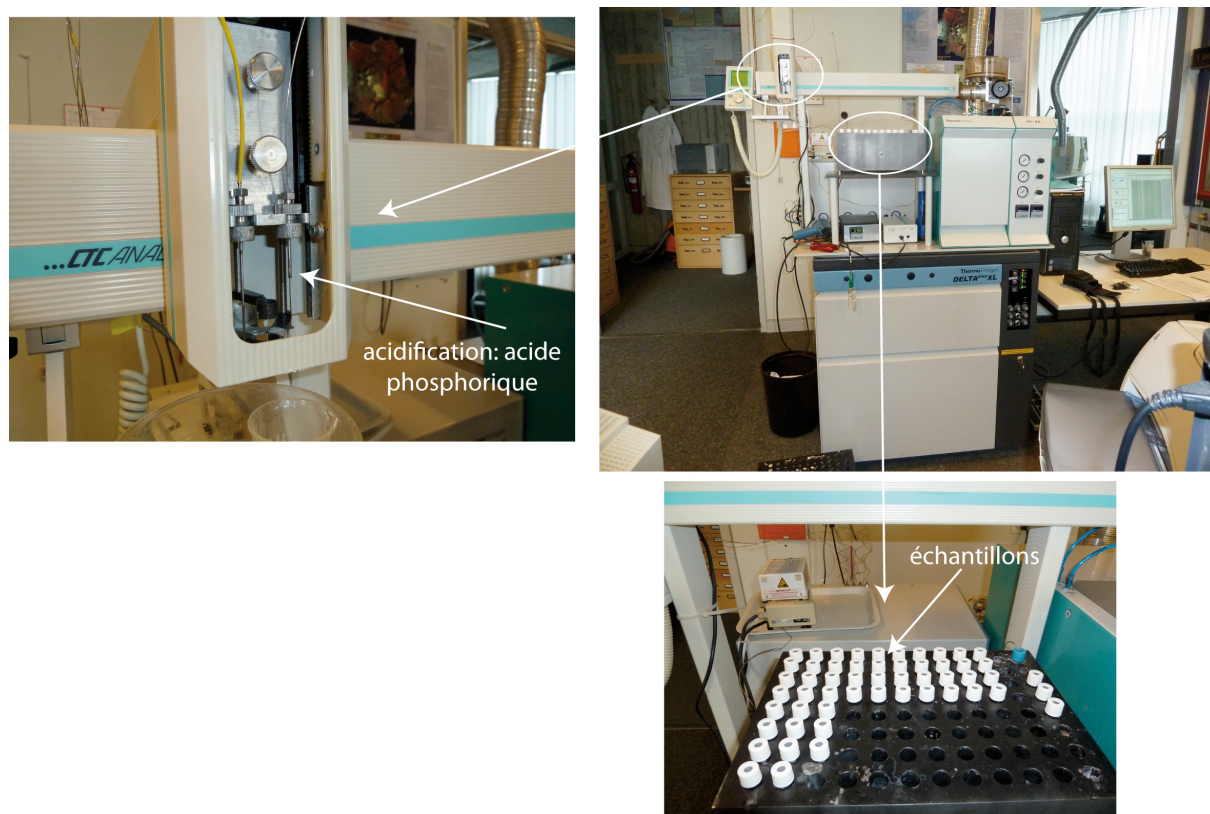


Figure 1-8 : Ligne d'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène.

1.3. Analyses de la susceptibilité magnétique de la roche totale

Sous l'influence externe d'un champ magnétique, un corps émet monotonement, suivant les divers comportements magnétiques de ces composants (minéraux diamagnétique, paramagnétique, ferro-, ferri-magnétique), un signal magnétique (aimantation). Le signal de la susceptibilité magnétique, qui représente cette capacité à acquérir une aimantation induite, a été analysé à l'institut des sciences de la Terre de l'Université Paris VI, sur un appareil de laboratoire : le Kappabridge MFK-1B (Figure 1-9). Cette technique offre l'avantage d'être rapide, non destructive et facilement mesurable. Les valeurs de susceptibilités magnétiques, après correction à partir du blanc, sont exprimées en m^3/kg avec une précision de $\pm 8 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$.

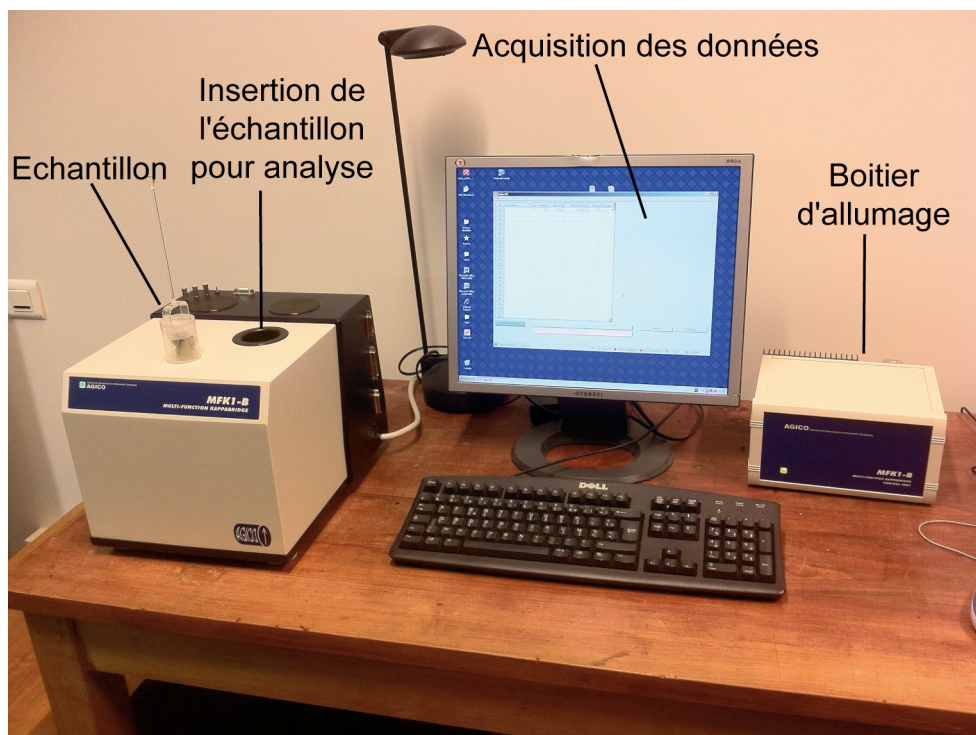


Figure 1-9 : Illustration du système d'analyse de la susceptibilité magnétique de la roche totale (photo Slah Boulila).

Annexe 2 : Synthèse bibliographique des sites ODP/DSDP du Valanginien

2.1. Synthèse des sites

Une synthèse bibliographique détaillée a été effectuée sur l'ensemble des sites ODP/DSDP qui ont atteint le Crétacé inférieur et particulièrement le Valanginien. Cette synthèse est illustrée par une carte paléogéographique du Crétacé inférieur (Blakey, 2006) avec l'ensemble de ces sites (**Figure 2-1**).

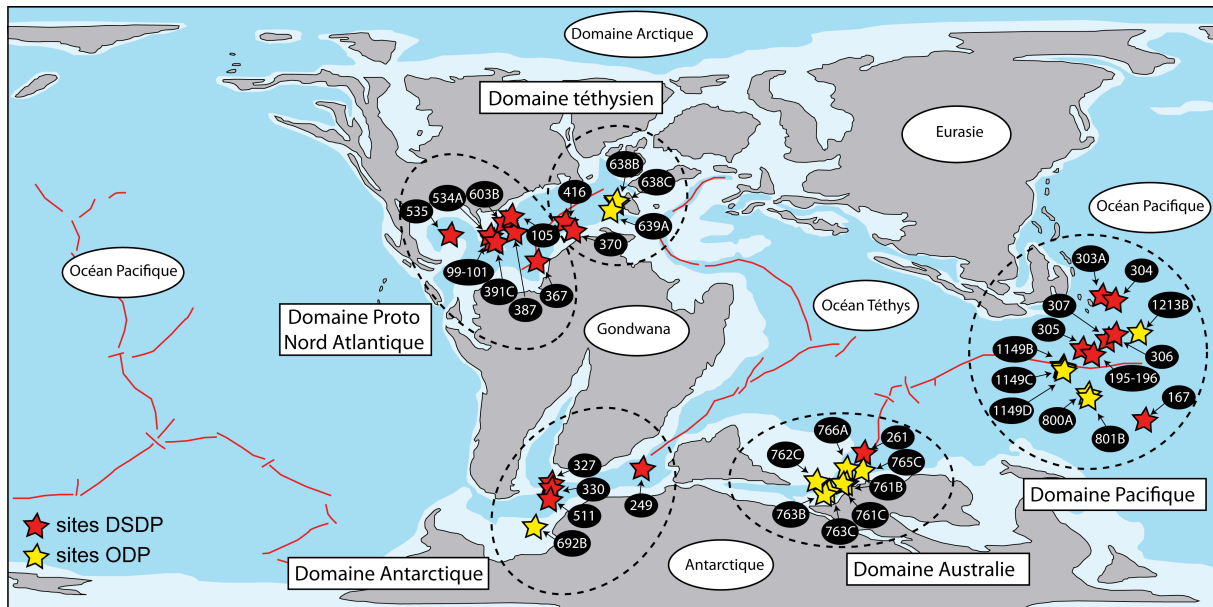


Figure 2-1 : Localisation des sites ODP-DSDP d'âge Valanginien (carte paléogéographique modifiée d'après Blakey, 2006).

Ainsi ce sont 43 sites qui enregistrent des dépôts sédimentaires d'âge Valanginien. Ils ont été classés en 5 grands domaines, le domaine Pacifique, Antartique, Australie, téthysien et proto nord Atlantique (**Figure 2-1**). Les paléolatitudes de ces sites varient entre 65°S à 25°N. Pour chacun de ces sites une synthèse bibliographique très détaillée a été effectuée (**Tableau 2-1 à 2-5**). Cette synthèse détail pour chaque site la localisation dans les différents domaines, l'environnement de dépôt, l'âge des dépôts, la biostratigraphie utilisée, l'épaisseur des sédiments, le % de CaCO₃, le % de C_{org}, les valeurs en δ¹³C et les argiles (**Tableau 2-1 à 2-5**).

Annexes

Secteur	Leg	Site	Environnement	Stratigraphie	Biostratigraphie	Lithologie	Epaisseur	%CaCO3	%Corg	Taux de sédimentation	13C	Nannofossiles calcaires	Argiles	Référence
Tableau 2-1: Pacifique														
	20	195	Plaque Japon Pacifique	Valanginien-Hauterivien inférieur	Nannofossiles calcaires (C. crenulatus, M. circumradiatus, C. cuvillieri) + Radiolaires (A. tribulosa, Val-Haut inf)	calcaires nannofossiles abondants et chert avec radiolaires	3-5:1,0 m					Biostratigraphie	Mica, Qtz, Plagioclase	Bruce et al, 1973 ; Matti et al, 1973 ; Bode, 1973
	20	195B	Plaque Japon Pacifique	Valanginien-Hauterivien inférieur	Nannofossiles calcaires (C. crenulatus, M. circumradiatus, C. cuvillieri) + Radiolaires (S. trachyostraca, Val-Haut inf)	calcaires nannofossiles abondants et chert avec radiolaires	1-3:1,0 m					Biostratigraphie	Mica, Qtz, Plagioclase	Bruce et al, 1973 ; Matti et al, 1973 ; Bode, 1973
	20	196	Plaque Japon Pacifique	Valanginien-Hauterivien inférieur	Nannofossiles calcaires (C. crenulatus, M. circumradiatus, C. cuvillieri) + Radiolaires (S. trachyostraca, Val-Haut inf)	calcaires avec nannofossiles abondants et chert avec radiolaires	3-4:1,5 m					Biostratigraphie		Bruce et al, 1973 ; Matti et al, 1973 ; Bode, 1973
	32	303A	Japon linéations magnétiques	Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (Val-Haut) + Radiolaires (Aptien-Barr ou Haut) + foraminifères (Haut-Barr)	calcaires avec nannofossiles abondants et fragments de chert, reste de sédiments argileux	7-8:0,9 m					Biostratigraphie		Larson et al, 1975 ; Zemmels et Cock, 1975 ; Bode, 1975 ; Douglas et Savin, 1975
	32	304	Japon linéations magnétiques	Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (Val-Haut) + Radiolaires (Aptien-Barr ou Barr-Haut ou Val)	calcaires avec nannofossiles abondants et chert avec radiolaires	8-14:3,9 m			17 m/Ma		Biostratigraphie		Larson et al, 1975 ; Zemmels et Cock, 1975 ; Bode, 1975 ; Douglas et Savin, 1975
	32	305	Shatsky rise	Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (C. cuvillieri, Néocomien)	calcaires avec nannofossiles abondants et chert avec radiolaires	67-68:2 m			6 à 9 m/Ma		Biostratigraphie		Larson et al, 1975 ; Zemmels et Cock, 1975 ; Bode, 1975 ; Douglas et Savin, 1975
	32	306	Shatsky rise	Berriasien-Valanginien, Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (Val-Ber; Val-Haut) + Radiolaires (Val-Haut sup)	calcaires gris clair avec nannofossiles abondants et des laminations, bioturbation modérée et nodules chert avec radiolaires, particules mineures dolomite, pyrite minéraux argileux	14-40:8,1 m	79-95%	0,1 à 1,2%	11 m/Ma		Biostratigraphie	85,7 à 97,8 Calcite 0 à 14,3% Qtz un peu mica, pyrite et barlyne	Larson et al, 1975 ; Zemmels et Cock, 1975 ; Bode, 1975 ; Douglas et Savin, 1975
	32	307	Hawaii linéations magnétiques	Berriasien-Valanginien, Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (C. cuvillieri, Néocomien ; Tubodiscus, Val-Haut) + Radiolaires (E. tenuis Bar-Haut-Val, S. trachyostraca Val, S. lanceola Val-Ber)	chert, nannofossiles calcaires, calcaire porcelané laminé avec des radiolaires	6-12:6,6 m	26%	0%	5 à 10 m/Ma		Biostratigraphie	Domination: Qtz: 5,6 à 91,3% Dolomite: 84,6 à 8,6%	Larson et al, 1975 ; Zemmels et Cock, 1975 ; Bode, 1975 ; Douglas et Savin, 1975
	17	167	Magellan rise	Berriasien supérieur-Valanginien inférieur ; Valanginien supérieur-Hauterivien inférieur	Nannofossiles calcaires (Zone T. jurapelagicus, Val sup-Haut inf ; Zone W. britannica, Barr sup-Val inf)	calcaires avec nannofossiles calcaires + chert avec de nombreux radiolaires	75-92:72,002 m	81-95%	0%		OK	Biostratigraphie	Domination: Qtz 40,2 à 44,9% Mica 19,9 à 24,1% K-Felds 7,8 à 22,4% avec pyrite, C, Plagio	Edward et al, 1973 ; Coplen et Schlanger, 1973 ; Douglas et Savin, 1973 ; Zemmels et Cook, 1973 ; Bode, 1973 ; Douglas et Moore, 1973
	129	800A	Bassin N Pigafetta	Valanginien	Radiolaires (Zone D. tythopora, Zone C. septenporatus Val ; Zone C. carpatica)	alternance de radiolarites rouges avec des argiles montrant une cyclicité apparente, bioturbation commune	52-55:11,68 m	0,1-0,2%		2-4 m/Ma		Absence	Domination: Qtz-S Présent: oxydes Fe	Lancelot et al, 1990 ; Karpoff, 1990
	129	801B	Bassin central Pigafetta	Berriasien-Valanginien	Radiolaires (base Zone C. septenporatus Val ; base Zone C. carpatica Tithonien sup)	radiolarite brune matrice remplacé par des microcristaux de Qtz également composé d'oxydes de Mn et de Fe, porcelanite en bancs ou nodules avec des chert	14-19:2,19 m	0,2-0,4%		8 m/Ma		Absence	Domination: Qtz-opale-S Présent: halite, minéraux volcaniques	Lancelot et al, 1990 ; Karpoff, 1990
	185	1149B	Bassin Nadezhda plaque Pacifique	Valanginien supérieur-Hauterivien supérieur	Radiolaires (core 20 UAZ 19, Haut inf ; core 22 UAZ 18, Val sup 13C) + Nannofossiles calcaires (core 23 à 29 Zone NK3 C. oblongata, Val sup dont NK3B entre R. wisei et T. veranae ; core 16 à 20 Zone NK4B L. bollii)	calcaire intercoupé de cherts à radiolaires et porcelanites, calcaires marneux, base basalte	16-29:125,45 mbsf	0,18-91,08%		20 m/Ma	OK	Reconstitution paléoenvironnementale	Qtz-opale-Calcite-minéraux argileux faible-oxydes Fe et Mn	Bartolini, 2003 ; Lozar et Tremolada, 2003 ; Plank et al, 2000
	185	1149C	Bassin Nadezhda plaque Pacifique	Valanginien supérieur-Hauterivien supérieur	Nannofossiles calcaires (core 8 Zone NK3 C. oblongata, Val sup ; core 6 Zone NK4B L. bollii)	calcaire intercoupé de cherts à radiolaires et porcelanites, calcaires marneux, base basalte	3-9:117 mbsf			20 m/Ma		Biostratigraphie	Qtz-opale-Calcite-minéraux argileux faible-oxydes Fe et Mn	Bartolini, 2003 ; Lozar et Tremolada, 2003 ; Plank et al, 2000
	185	1149D	Bassin Nadezhda plaque Pacifique	Valanginien supérieur-Hauterivien supérieur	Nannofossiles calcaires (core 4 Zone NK3 C. oblongata, Val sup)	calcaire intercoupé de cherts à radiolaires et porcelanites, calcaires marneux, base basalte	2-5:28,3 mbsf			20 m/Ma		Biostratigraphie	Qtz-opale-Calcite-minéraux argileux faible-oxydes Fe et Mn	Bartolini, 2003 ; Lozar et Tremolada, 2003 ; Plank et al, 2000
	198	1213B	Shatsky rise	Berriasien-Valanginien ; Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (core 14 Zone NK3A encadré par R. wisei et E. windli, Val) + Radiolaires (core 14 UAZ 17, Val sup-Haut inf ; core 17 UAZ 15 Barr sup-Val inf)	argiles contenant de nombreux nannofossiles calcaires et radiolaires, chert, porcelanite et calcaire	13-19:67,3 mbsf	49,1-92%	core 15: 2,54% core 19: 3,13%	12,3-16,2 m/Ma		Biostratigraphie		Bralower et al, 2002

Tableau 2-1 : Synthèse des sites du Pacifique

Annexes

Secteur	Leg	Site	Environnement	Stratigraphie	Biostratigraphie	Lithologie	Epaisseur	%CaCO3	%Corg	Taux de sédimentation	13C	Nannofossiles calcaires	Argiles	Référence
Tableau 2-2: Antarctique														
	25	249	Crête de la ride Mozambique	Néocomien	Nannoplanctons calcaires (quelques, impossible de déterminer un âge) + Foraminifères (M. nematis Val, Globigerinidés Barr-Bed, Cytherella Neocomien)	roche dominante silt-argile, silt volcanique et silt volcanique calcaïque matériel provenant du volcanisme	26-33: 25,8 m					Biostratigraphie	Qtz, cristobalites, tridymite, Felds K, mica, montmorillonite et zeolithe	Schlich et Vallier, 1974 ; Matti et al, 1974 ; Girdley, 1974 ; Simpson et al, 1974
	36	327	Plateau Falkland	Néocomien-Aptien	Nannoplanctons calcaires (C. litterarius plus ancien que Aptien) + Palynomorphe (M. simplex et Broomea Aptien à Néocomien)	argiles organiques noires à grises en alternance avec des calcaires micritiques, bioturbation faible puis inexistante	25-27: 9,4 m	2-37%	1,4-3,5%			Biostratigraphie	cristobalite, micas, montmorillonite, pyrite, apatite, Qtz	Barker et Wise, 1977 ; Barker et al, 1977 ; Zemmels et al, 1977 ; Cameron, 1977
	36	330	Plateau Falkland	Néocomien-Aptien	Nannoplanctons calcaires (Néocomien-Aptien) + Palynomorphe (N. pellucida et E. luidum Aptien à Néocomien)	argile porcellanite grise et calcaire micritique avec des éléments volcaniques altérés (bentonites)	4: 2,4 m			1,8 m/Ma		Biostratigraphie	Qtz: 21,0% Mont: 37,1% Mica: 23,2% K-Felds: 9,4% Plagio, K, C, Clin, Pyrite	Barker et Wise, 1977 ; Barker et al, 1977 ; Zemmels et al, 1977 ; Cameron, 1977
	71	511	Plateau Falkland	Néocomien	Foraminifères (H. infracretacea et H. similis Barr-Aptien) + Nannofossiles (M. obtusus) + Pollens Gymnosperme (C. psilata, I. limbatus, T. segmentatus corré en Argentine et Afrique du Sud age Val sup-Haut inf)	calcaire mudstone, massif noir, laminé, bioturbation mineure alternant avec des argiles avec des nannofossiles, domaine profond hémipélagique	61-62: 16,13 m	4-20%	2,1-3,7%			Biostratigraphie	Mont, I, C, Qtz	Bode, 1983 ; Timofeev et al, 1983 ; Ludwig et al, 1983
	113	692B	Marge de la mer de Weddell	Berriasien-Valanginien	Nannofossiles calcaires (core 12: C. deflandrei et D. rectus Val NC3) + Palynologie (core 7: Zone à wonthaggiensis Val-Haut pas plus vieux que Val moyen, faunes de la séquence indique la fin de la super zone Muderongia: Val-Haut)	argile dominante avec une abondance de nannofossiles calcaires, présence de calcaire mudstone avec préservation de MO	7-12: 44,7 m	1-33%	3,6-17,8%	20 m/Ma		Biostratigraphie	60-100% S 15-30% I 5-10% C+K	O'Connell et al, 1988

Tableau 2-2 : Synthèse des sites de l'Antarctique.

Secteur	Leg	Site	Environnement	Stratigraphie	Biostratigraphie	Lithologie	Epaisseur	%CaCO3	%Corg	Taux de sédimentation	13C	Nannofossiles calcaires	Argiles	Référence
Tableau 2-3: Téthys														
	103	638B	Marge de Galice série synrift	Partie supérieure du Valanginien inférieur + Valanginien supérieur	Nannofossiles calcaires (zone CC3b-CC4a) + Dinoflagellée + pollen	sables turbiditiques + marnes-argiles avec des turbidites: nombreuses turbidites	29-45: 150 mbsf			40 m/Ma		Biostratigraphie	20% K-C 40% I 40% S	Moullade et al, 1988 ; Mayer et Davies, 1988 ; Bouillot, Winterer et al, 1988
	103	638C	Marge de Galice série synrift	Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (zone CC3a) + Dinoflagellée + pollen	sables turbiditiques: nombreuses turbidites	1-14: 134,62 mbsf			40 m/Ma		Biostratigraphie	20% K 20% C 40% I 40% S	Moullade et al, 1988 ; Mayer et Davies, 1988 ; Bouillot, Winterer et al, 1988
	103	639A	Marge de Galice série synrift	Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (zone CC3a) + Calpionelles	Argiles-Marnes avec calpionelles	5-8: 38,89 mbsf			40 m/Ma		Biostratigraphie	20% C 35% S 45% I pas ou peu K	Moullade et al, 1988 ; Mayer et Davies, 1988 ; Bouillot, Winterer et al, 1988
	47	370	Bassin Marocain marin ouvert	Valanginien supérieur-Hauterivien inférieur	Nannoplanctons calcaires (Calcalathina oblongata) + foraminifères benthiques	Calcaires argileux-silteux, nannofossiles avec des argiles, silt et sable	35-51: 75,9 m	0 à 23%	0,312 à 6,068%	plus de 25 m/Ma		Biostratigraphie	80% matériel terrigène Qtz, Felds plagio, I, K, C	Lancelot et al, 1975 ; Cepek, 1975 ; Bukry, 1975
	47	367	Bassin du Cap Vert environnement bathiale	Néocomien	Nannoplanctons calcaires (Sphaerostylus lanceola) + foraminifères benthiques (Dorothia praeahauteriviana)	Calcaires avec nannofossiles, marnes, black shale, rare chert	25-29: 22,6 m	92-97%	0,139 à 25,070%	4,8 m/Ma		Biostratigraphie	Calcite, avec un peu de Qtz et minéraux argileux (S)	Lancelot et al, 1975 ; Cepek, 1975 ; Bukry, 1975
	50	416	Bassin Marocain marge passive	Valanginien	Nannofossiles calcaires (Zone Lithraphidites bollii + Zone Cretarhabdus angustifloratus) + foraminifères planctonique (Lenticulina busnordoi) + Calpionelles (Lorenziella hungarica, base Val inf)	Turbidites: cycle quartzeux, silteux, mudstone avec calcarénite, unité sableuse	14-48: 212,2 m	2,4-65,3%	0,11 à 36,45%	65 m/Ma	OK	Biostratigraphie	l'abondante, C: dégradé, CS, IS et K C et K proportions similaires 10-20% variations mineures du cortège	Lancelot et Winterer, 1980 ; Chanley et al, 1980 ; Gallimov et al, 1980

Tableau 2-3 : Synthèse des sites de la Téthys.

Annexes

Secteur	Leg	Site	Environnement	Stratigraphie	Biostratigraphie	Lithologie	Epaisseur	%CaCO ₃	%Corg	Taux de sédimentation	13C	Nannofossiles calcaires	Argiles	Référence
Tableau 2-4: Proto nord Atlantique														
	11	105	Continent Rise Hills	Néocomien, Valanginien-Tithonien	Nannoplanctons calcaires (age Néocomien) + foraminifères benthique (Dorothia prae-hauteriviana) + Dinoflagellés (W. krutzsch, Val-Titho)	calcaires gris-noir et blanc, calcaire argileux-silteux, MO abondante	19-32:43,20 m	2-93%	0,1 à 3%	6 m/Ma		Biostratigraphie	Qtz, Mica, Montmorillonite	Boyce, 1972 ; Zemmels et al, 1972 ; Wilcoxon, 1972 ; Hollister et al, 1972
	93	603B	Bassin N Américain plaine abyssale	Valanginien	Nannofossiles calcaires (C. oblongata, T. verenae, D. erectus Val inf NC2-NC3 ; Rwisel Val moyen ; C. deflandrei Val sup) + foraminifères benthique (Dorothia prae-hauteriviana Val sup) + Dinoflagellés	calcaires bioturbés, laminé gris, nombreux nannofossiles calcaires, argiles noires carbonate pélagique	72-80:64,78 m	2-91%	<0,1 à 2,6%	<20 m/Ma	OK	Biostratigraphie	53-90% S 10-24% I 0-16% K	Hutt, 1987 ; Holmes, 1987 ; Baltuck, 1987 ; Mitohener, 1987 ; Hoedemacker, 1987 ; Hinte et al, 1987
	44	391C	Bassin black Bahama	Berriasien-Valanginien inférieur à Valanginien supérieur-Barremien	Nannofossiles calcaires (C. oblongata, L. bollii, C. crenulatus, Val) + foraminifères benthique (Dorothia prae-hauteriviana, Conorboides hofkeri, Lenticulina nodosa) + Calpionelles + Radiolaires + Ammonites (Aptychi Hauterivien/Val sup)	calcaires argileux, shale, calcilutite, calcaire gris	15-33:78,45 m	12-94%	0,1 à 11,7%	24 m/Ma		Biostratigraphie	Calcite, Qtz, Felds, Montmorillonite	Myers, 1978 ; Létolle et al, 1978 ; Flood, 1978 ; Benson et al, 1978 ; Benson et Robert, 1978
	76	534A	Bassin black Bahama	Valanginien	Nannofossiles calcaires (NC4 C. cuvillieri, NC3 T. verenae, NC2 R. neocomania) + foraminifères benthique (Dorothia hauteriviana) + Palynologie (D. deflandrei Haut-Val sup, D. apicopaucicum Val inf)	calcaires bioturbés, laminés avec nannofossiles abondants, calcaires argileux, rares passés silteux-argileux, sédiments pélagiques	64-81:137,10 m	13-93%	0,1 à 6,4%	21m/Ma	OK	Reconstitution paléoenvironnementale	~80% S ~15% I ~4% C ~1% K	Chamley et al, 1983 ; Sheridan et al, 1983
	77	535	Golfe du Mexique	Valanginien	Nannofossiles calcaires (Zone C. oblongata Val inf à Haut inf) + Calpionelles (limite Berria-Val) + Ammonites (Bochianites sp, Karaschiceras sp fin Val inf)	calcaire bioturbé, laminé qui alterne avec calcaire gris-blanc et avec des calcaires marneux	61-75:104,15 m	43-83%	1,32 à 8,20%	44 m/Ma	OK	Reconstitution paléoenvironnementale	S très abondante plus rare I, S, K Qtz, Felds, Goethite Niveau Val inf abondance K et I	Debrabant et al, 1984 ; Young, 1984 ; Buffler et al, 1984
	11	99A	San Sabador	Néocomien	Nannofossiles calcaires (Crétacé inférieur) + Dinoflagellé (M. deflandrei, S. campanula et W. krutzsch, Crétacé inférieur)	calcaire, nannofossiles abondants, pyrite abondante, calcilutite et chert, dépôt pélagique	3-7:1,11 m	87%	0,1%	60 m/Ma		Biostratigraphie		Boyce, 1972 ; Hollister et al, 1972
	11	100	Aire Cat Gap	Valanginien-Tithonien	Nannofossiles calcaires (N. steinmanni, N. dolomiticus, N. Kamptneri, age Titho-Val)	calcaire, nannofossiles abondants, calcilutite et chert, dépôt pélagique	1:6,5 m	64-97%	0,1%	75 m/Ma		Biostratigraphie		Boyce, 1972 ; Hollister et al, 1972
	11	101	Ride black Bahama	Néocomien	Foraminifères benthiques (D. prae-hauteriviana, Val sup) + Nannoplanctons calcaires (Crétacé inf) + Dinoflagellée (M. deflandrei, Crétacé inf)	calcaire gris-blanc, nannofossiles abondants, intercalations de lamines argileuse grises-noires, dépôt pélagique	9-10:1,9 m			13 m/Ma		Biostratigraphie		Boyce, 1972 ; Hollister et al, 1972
	43	387	Western Bermuda rise	Berriasien sup-Valanginien-Hauterivien inf	Nannofossiles calcaires (zone C. angustifloratus Val inf)	calcaire qui domine, clacaire marneux, chert, dépôt pélagique	45-49:11,30 m	28-71%		4-5 m/Ma		Biostratigraphie	Mica très dominant, un petit peu de K	Brian et al, 1975

Tableau 2-4 : Synthèse des sites du proto Nord Atlantique.

Annexes

Secteur	Leg	Site	Environnement	Stratigraphie	Biostratigraphie	Lithologie	Epaisseur	%CaCO3	%Corg	Taux de sédimentation	13C	Nannofossiles calcaires	Argiles	Référence
Tableau 2-5: Australie														
	27	261	Plaine abyssale Argo	Valanginien-Hauterivien	Nannoplanktons calcaires (core 28 Val-Haut, core 29-30 Val, core 31 Val-Berr) + Foraminifères benthiques (formes arénacées caractéristique du Val)	sédiments essentiellement argileux avec des nannofossiles abondants et quelques niveaux calcaires	28-31: 18,6 m	0-34%	0,1 à 4,1%	14 m/Ma		biostratigraphie	Qtz, Montmorillonite, calcite, mica, K-Felds	Veevers et Robinson, 1974 ; Bode, 1974 ; Kuznetsova, 1974 ; Cooks et Matti, 1974 ; Bolli, 1974 ; Decima, 1974
	122	761B	partie centrale plateau Wombat	Berriasien supérieur-Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (R. nebulosus, C. salebrosum, stratigraphie Berr sup-Val inf)	calcaire nannofossiles avec zéolithes bioturbés, élément détritique: sable lithique quartz, argiles silteuses et sableuses, riche en bélemnites, niveau bentonite	29-31: 27 mbsf	4,6-98,5%	0,6 à 11,8%			biostratigraphie	Qtz, fragments de roches, micas, rutile, zircon, S constituant les bentonites	Rad et Thurow, 1990 ; Haq et al, 1990
	122	761C	partie centrale plateau Exmouth	Berriasien supérieur-Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (R. nebulosus, C. salebrosum, stratigraphie Berr sup-Val inf)	calcaire nannofossiles avec zéolithes bioturbés, élément détritique: sable lithique quartz, argiles silteuses et sableuses, riche en bélemnites, niveau bentonite	7-11: 19,5 mbsf	0,2-66,8%	<0,1 à 8,0%			biostratigraphie	Qtz, fragments de roches, micas, rutile, zircon, S constituant les bentonites	Rad et Thurow, 1990 ; Haq et al, 1990
	122	762C	marge W plateau Exmouth	Berriasien-Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (C. cuvieri, C. salebrosum, D. rectus, Val moyen) + Foraminifères (possible Lenticulina nodesa, Val) + Dinoflagellé (E. torynum et A. granulatum, Berr sup)	sables-marnes avec silt-argiles laminations et bioturbation quelques nodules calcaires dolomitiques. Environnement deltaïque	81-91: 91,5 mbsf	0,58-74,91%	0,07 à 8,99%	<20 m/Ma		biostratigraphie	Qtz: 5-30% Felds: 5-10% Pyrite: 5-25% Glauconite: 3-15%	Rad et Thurow, 1990 ; Haq et al, 1990
	122	763B	marge W plateau Exmouth	Berriasien-Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (C. deflandrei Titho-Val et absence U. granulosa Berr) + Radiolaires (P. leptoconica, Syringocapsa sp et Thanarla sp, Val) + Dinoflagellé (E. torynum Val inf)	siltite argilite et siltite argilite avec du sable qui passe à un sable argilo/silteux, bélemnites abondante	48-50: 15 mbsf	0,9996-2,6656%		10 m/Ma		biostratigraphie	Qtz: 10-25% Felds: 0-10% Pyrite: 5-12% Glauconite: 10-15% élément mineur (<5%)	Rad et Thurow, 1990 ; Haq et al, 1990
	122	763C	marge W plateau Exmouth	Berriasien-Valanginien inférieur	Nannofossiles calcaires (C. deflandrei Titho-Val et absence U. granulosa Berr) + Radiolaires (P. leptoconica, Syringocapsa sp et Thanarla sp, Val) + Dinoflagellé (E. torynum Val inf)	siltite argilite et siltite argilite avec du sable qui passe à un sable argilo/silteux, bélemnites abondante	4-5: 15 mbsf	1,9992-65,140%		10 m/Ma		biostratigraphie		Rad et Thurow, 1990 ; Haq et al, 1990
	123	765C	marge N plateau Exmouth	Berriasien supérieur-Valanginien, Valanginien, Valanginien-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (C. cuvieri Berr-Haut, S. colligata Val-Haut, T. striatum Val-Haut) + Radiolaires (P. amphitriteptera Val sup) + Palynologie (Zones: E. torynum Berr sup-Val inf, K. scrutillinum Val) + Foraminifère benthiques (D. praehauteriviana Val inf, L. subangulata Val, V. neocomiensis Val sup, H. ovulum Haut)	2 niveaux: -calcaire argileux riches en nannofossiles qui s'intercale avec des argiles, associé à des courants de turbidités -siltites-argiles avec des radiolarites, environnement hémipélagique	56-62: 63,3 mbsf	0,4-28,2%		5,6 m/Ma		biostratigraphie	large domination S un peu moins I mineur: Qtz	Ludden et al, 1990 ; Grads-tein et al, 1990
	123	766A	marge du plateau Exmouth	Valanginien supérieur-Hauterivien	Nannofossiles calcaires (S. salebrosum Val sup-Haut inf) + Radiolaires (P. prisca Val sup-Haut inf) + Palynologie (Entre zones: P. burgeri et S. tabulata Val sup) + Foraminifère benthiques (L. ouachensis Crétacé inf)	sable riche en Qtz, glauconite et/ou grains volcanique altéré, niveaux abondants de bioclastes (fabrique de la roche) associé aux turbidités + matériel volcanoclastique	46-49: 34,2 mbsf	1,0-6,5%		60 m/Ma		biostratigraphie	Qtz, glauconites, pyrite, Felds	Ludden et al, 1990 ; Grads-tein et al, 1990

Tableau 2-5 : Synthèse des sites d'Australie.

2.2. Sélection du site ODP 765C

La sélection du site 765C dans le cadre de notre travail repose sur plusieurs arguments comme la localisation paléolatitudinale, l'épaisseur des dépôts sédimentaires, la robustesse des études biostratigraphiques, ou encore la présence ou l'absence d'étude antérieure.

Le premier élément important est la localisation de ce site aux hautes latitudes sud qui est une zone privilégiée pour réaliser une étude à l'échelle globale. En effet la grosse majorité des études se focalisent aux moyennes latitudes, dans le domaine téthysien et Atlantique. C'est notamment le cas avec les sites DSDP 534, 535 et 603 dans le domaine proto nord Atlantique. Ces sites ont déjà fait l'objet d'études multi-analytique avec des analyses géochimique de $\delta^{13}\text{C}$, du cortège argileux, des assemblages de nannofossiles calcaires et des paléotempératures (Cotillon et Rio, 1984 ; Chamley et al., 1983 ; Debrabant et al., 1984 ; Huff, 1993 ; Bornemann et Mutterlose, 2008 ; Littler et al., 2011). De même les sites 1213 et 1149 du Pacifique ont été largement étudié (Bartolini, 2003 ; Westermann et al., 2010). Cependant il existe très peu de données paléoclimatiques aux hautes latitudes nord et sud (Kessels et al., 2006 ; Price et Nunn, 2010 ; Littler et al., 2011). Par ailleurs l'épisode Weissert n'a jamais été identifié aux hautes latitudes sud, c'est donc le meilleur moyen d'apporter de nouvelles données géochimiques. Le deuxième argument est basé sur l'enregistrement sédimentaire. Au large de la marge nord-ouest australienne, les dépôts d'âge Berriasien à Hauterivien s'enregistrent sur plus de 60 m avec un pourcentage de recouvrement de 68%, ce qui est très élevé pour des dépôts du Crétacé inférieur. En effet certains sites du Pacifique, ou du proto nord Atlantique n'enregistrent que quelques mètres de dépôts (**Tableau 2-1**, **Tableau 2-4**). Le troisième argument de sélection est basé sur la biostratigraphie. Au niveau de ce site le cadre biostratigraphique a été très bien contraint par les nannofossiles calcaires, les foraminifères benthiques, les dynochystes et les radiolaires (Bown, 1992 ; Helly et McMin, 1992 ; Kaminski et al., 1992 ; Mutterlose, 1992). A l'opposé de nombreux sites dans le proto nord Atlantique, dans la Téthys ou encore dans l'Antarctique ont des dépôts datés sans précision au Néocomien (**Tableau 2-2**, **Tableau 2-3**, **Tableau 2-4**). De plus les paléotempératures estimés par Littler et al. (2011) sur le site 766A, à proximité du site 765C, est un autre argument pour sélectionner particulièrement celui-ci.

Résumé : L'étage Valanginien est caractérisé dans le registre sédimentaire par une excursion positive des isotopes du carbone (amplitude 1,5-2‰), appelée « Episode Weissert ». Cet événement coïncide avec des changements paléoenvironnementaux et paléoclimatiques majeurs. La formation de la province volcanique ignée du Paraná-Etendeka a été proposée comme principal facteur forçant contrôlant ces changements. Cependant, de récentes études démontrent que l'Episode Weissert précède systématiquement l'activité volcanique. Ainsi, les facteurs déclenchant qui contrôlent ces changements sont encore source de débat. Dans cette étude des analyses cyclostratigraphique, biostratigraphique, minéralogique et géochimique ont été réalisées sur des sites de moyennes et hautes latitudes (coupes d'Orpierre et de La Charce/Arnayon dans le Bassin Vocontien, site 765C dans la plaine abyssale Argo) dans le but (i) d'explorer la dynamique des changements paléoenvironnementaux à l'échelle locale versus globale et (ii) de discuter des possibles facteurs forçant contrôlant l'épisode Weissert. Les processus diagénétiques et sédimentologiques locaux, qui pouvaient modifier le signal paléoclimatique, ont été discuté avant des interprétations paléoenvironnementales. La calibration astronomique de l'épisode Weissert, réalisée sur la coupe d'Orpierre, a permis pour la première fois le calcul de flux détritiques et de nutriments dans le Bassin Vocontien. Ces résultats indiquent de rapides changements climatiques aux moyennes latitudes, marqués par des conditions plus humides pendant l'Episode Weissert et des conditions plus sèches au Valanginien supérieur. En parallèle de nouvelles données géochimiques et minéralogiques, réalisés sur le site ODP 765C, ont été intégrées à une compilation globale de données géochimique et minéralogique sur 23 coupes répartie dans cinq grands environnements. Trois ceintures climatiques latitudinales majeures ont été identifiées durant le Valanginien : (i) une ceinture aride dans l'océan proto Nord Atlantique (~15-17°N), (ii) une ceinture climatique subtropicale dans la marge NW téthysienne (~25-30°N), et (iii) une ceinture climatique chaude et tempérée aux sites de hautes latitudes (~53°S et ~40 à ~70°N). Il apparaît que durant cette période, des facteurs orbitaux et tectonique peuvent avoir contrôlé la distribution de ces ceintures et les principaux changements durant l'Episode Weissert.

Mots-Clés : Episode Weissert, flux terrigène/de nutriments, ceinture climatique, forçages tectonique, forçage orbital

Abstract: The Valanginian stage witnesses a positive carbon isotope excursion (amplitude 1.5-2‰) in the sedimentary records, the so-called « Weissert Episode ». This event coincides with major palaeoenvironmental and palaeoclimatic changes. The formation of the Paraná-Etendeka large igneous province has widely been proposed as the major driving force behind these changes. However recent investigations demonstrate that the Weissert Episode precedes the volcanic activity. Thus the driving force(s) behind these changes are still under debate. In the herein study, cyclostratigraphic, biostratigraphic, mineralogical and geochemical analyses have been performed on mid- and high latitudes sites (the Orpierre and Arnayon/La Charce sections in the Vocontian Basin, and the ODP hole 765C in the Argo abyssal plain) in order (i) to explore the dynamic of the local versus global processes in the palaeoenvironmental changes and (ii) to discuss the possible forcing factors behind the Weissert Episode. Local diagenetic and sedimentological processes that might bias the palaeoclimatic signals are highlighted and discussed before any palaeoenvironmental interpretation. The astronomical calibration of the Weissert Episode performed at Orpierre, allowed for the first time, the calculation of detrital and nutrient influxes into the Vocontian basin. They highlight rapid climate changes at mid latitudes, characterized by pronounced humid conditions during the Weissert Event (Early-Late Valanginian transition) and drier conditions in the Late Valanginian. In parallel, new geochemical and mineralogical analyses performed on the ODP hole 765C have been integrated to a global compilation of published geochemical and mineralogical data from 23 sections, located in five depositional environments. Three latitudinal belts have been recognized during the Valanginian : (i) an arid palaeolatitudinal belt in the Proto North Atlantic Ocean (~15–17°N), (ii) a subtropical climatic belt in the Northwestern Tethyan margin (~25–30°N) ; and (iii) a warm temperate palaeoclimatic belt in the high latitudes site (~53°S and ~40 to 70°N). It appears that during this period, both tectonic and orbital factors might have controlled the distribution of the palaeoclimatic belts and the major palaeoenvironmental changes during the Weissert Episode.

Keywords : Weissert Episode, terrigenous/nutrient influxes, local vs global processes, palaeoclimatic belt, tectonic and orbital forcings.